

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DE LA ADHESIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO  
DE ZINC EN TEJIDOS DE ALGODÓN PARA EL MEJORAMIENTO  
DE SUS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS Y DE PROTECCIÓN  
ULTRAVIOLETA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**GABRIEL FRANCISCO SALAS BALSECA**  
gabriel.salas@epn.edu.ec

**DIRECTOR: VÍCTOR HUGO GUERRERO**  
victor.guerrero@epn.edu.ec

**CODIRECTOR: Ing. OMAR BONILLA, M.Sc.**  
omar.bonilla@epn.edu.ec

**Quito, Junio de 2016**

© Escuela Politécnica Nacional (2016)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Gabriel Francisco Salas Balseca, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Gabriel Francisco Salas Balseca

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Gabriel Francisco Salas Balseca, bajo mi supervisión.

---

**Víctor H. Guerrero, Ph.D.**  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

---

**Ing. Omar Bonilla, M.Sc.**  
**CODIRECTOR DE PROYECTO**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIMI-14-36, que se ejecuta en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la Escuela Politécnica Nacional.

## **AGRADECIMIENTO**

A todo el personal y equipo técnico del Laboratorio de Nuevos Materiales LANUM, encabezado por el Dr. Víctor Hugo Guerrero Barragán, quien brindó todas las facilidades para la realización del trabajo realizado así como todo el apoyo humano, moral y académico necesario para que este trabajo pueda llevarse a cabo. A la Ing. Salomé Galeas y a la Ing. Nelly Rosas por su constante asesoría y apoyo teórico y técnico, así como en la realización de los diferentes análisis experimentales. A los investigadores: Mauricio Ayala, Estefanía Mosquera, David Castro, Iván Villarreal, David Alvear, Gabriela Carrilo, Sandra Rojas, Christopher Asimbaya, así como a las nuevas generaciones LANUM, por su apoyo incondicional en la realización del trabajo experimental y teórico, así como en la motivación y coordinación de las actividades indispensables para sobrellevar las cargas emocionales y mentales. A los futuros ingenieros Belén Buenaño y Eduardo Rueda, por su colaboración en la realización de diversos análisis en el Laboratorio de Nuevos Materiales LANUM.

Al Centro Textil Politécnico encabezado por el Ing. Omar Bonilla M.Sc., quien brindó su apoyo y aporte a la realización de este trabajo con su constante consejería y guía idónea para que pueda desarrollarse el trabajo realizado. Además también por su colaboración a través de la prestación de servicios entre ellos el uso del equipo Foulard, además de equipos adicionales del laboratorio. A la Ing. Lucía Montenegro por su ayuda con la prestación de servicios del Laboratorio de Análisis Instrumental y dentro de este marco a la Ing. Gabriela Pérez por su ayuda con los análisis experimentales. Al Departamento de Metalurgia Extractiva y al Ing. Ernesto De la Torre por su ayuda con la realización de los análisis de absorción atómica.

A todo el personal del Laboratorio de Microbiología de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad Central del Ecuador, encabezado por el Dr. Ramiro Salazar Irigoyen, Jefe de Cátedra de Microbiología. Contando además con la valiosa colaboración igualmente en la parte técnica de la Lcda. Consuelo Luna Córdova, Tecnóloga Médica de la Cátedra de Microbiología y de Stalin Chávez Urrea y Cristian Fabricio Pozo Larcos, Pasantes de la Carrera de Laboratorio Clínico e Histotecnológico, a la fecha de realización del trabajo. Todos quienes, brindando su apoyo y soporte técnico y humano, hicieron claramente notable su calidad profesional;

y creyendo en el trabajo realizado, reflejaron la esperanza e intención del esfuerzo mancomunado por el avance tecnológico del país y su progreso diario y continuo.

A todos los profesores, personal académico y de servicio de la Escuela Politécnica Nacional, con quienes he tenido la oportunidad y el gusto de conocer y de aprender, en muchos casos de su experiencia o conocimientos, y en tantos otros, de su calidad humana y espíritu de servicio a la comunidad. Al personal administrativo, de aseo, personal de servicio, guardianía, enfermería, conserjería, biblioteca, secretaría, personal de los comedores, de las copiadoras, profesores, y en general todos quienes hacen esta prestigiosa institución, a quienes tal vez no pueda alcanzar a nombrarlos en su totalidad, pero muchos de ellos quienes, desde el primero hasta el último día de mi estancia en la carrera y algunos posterior a esto, tuvieron la amabilidad y cordialidad de brindarme su gentil ayuda y apoyo en diversas circunstancias, y enseñanzas en muchos casos. Dentro de este marco, un agradecimiento especial a todos los profesores de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, con los que tuve el privilegio de recibir diversas cátedras en unos casos, y en otros recurrir a su experticia y guía; quienes, en su mayoría impulsaron y cultivaron en mí el amor a la ciencia direccionado al servicio del país y de la sociedad.

A mis queridos padres, que han tenido toda la paciencia y comprensión necesaria y han procurado inculcar la perseverancia, entre muchos otros valores, sin quienes definitivamente no fuera posible que se haya podido dar este acontecimiento histórico. A mi querido hermano Pablo y a mi querida hermana Verónica, por su constante consejo y apoyo, sus oraciones, su asesoría y su amor en Cristo, quienes me han dado fuerza y entrega para buscar con ahínco los sueños de Dios y luchar por abrazarlos. Así también a mi abuelita Mamá Lucita, mi fallecida abuelita Mamá Olquita, a mi cuñada Alejandra, a mi queridísima sobrina Paula Isabel, a mis tías y tíos tan queridos y a quienes tengo siempre presente. A mis tan queridos primos: Anita, Alejo, Cristina, Fabito y Fernando, que han podido dar cuenta del sacrificio y trabajo que ha costado la culminación de esta etapa estudiantil. A toda mi apreciada familia por parte de mi padre, con quienes en estos últimos años hemos permanecido distanciados, pero quienes permanecen en mi mente y corazón. A todos quienes han constituido mi inspiración para seguir adelante.

A la Ingeniera Sandy Michelle Mosquera Cisneros, por su constante aporte, motivación y apoyo: académico, sentimental y afectivo a lo largo de toda la realización del proyecto de investigación, y en gran parte de la carrera, sin quien no hubiera sido posible la realización de este trabajo ni la culminación del transcurso de esta carrera. A quien guardo gran gratitud por toda su ayuda y preocupación, por estar pendiente del avance y de la efectiva y adecuada terminación del trabajo realizado. Y quien tiene mi sincero afecto y amor.

A mis queridos amigos y hermanos Daniel Delgado, Danny Tite, Jhonny Zambrano, Sandy Escudero, Pablo Mahler, Patricio Sánchez, y a todos mis colegas y hermanos músicos, deportistas, compañeros de vida, por toda su constante motivación, apoyo y por todo el carisma y la alegría con la cual que me han contagiado y me han impulsado a seguir adelante. A todos mis queridos amigos de la familia - colegio Benalcázar (tu nombre se graba, en los pliegues de nuestra memoria), así también como a mis queridos amigos de la escuela Borja 3. A mis queridos colegas de la Facultad de Ingeniería Química: Ricardo Cedeño, Sebastián Negrete y Roberto Arévalo (TPFC) y a todos los ilustres colegas investigadores, con quienes he tenido el gusto de compartir en esta bendecida etapa y quienes me han apoyado en todo este tiempo a través del arte, la comunicación social, la compartición de sus conocimientos y experiencias y sobre todo a través de su sincera y tan valiosa amistad. A todos ellos a quienes no podría terminar de expresar con palabras lo que representan para mí, pero lo saben y lo tienen presente en el día a día.

A todas las personas tan especiales que he tenido la oportunidad de conocer y que han sido una inspiración y una bendición para mí, desde tiempos memorables... Y a ti lector, que pueda serte de provecho este trabajo para ti, para tus objetivos, para tu enriquecimiento académico, personal.



## DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a mi Dios, a mis padres, a mis hermanos, a mis abuelos, primos y tíos, a todos mis grandes amigos, y a todos los profesores y profesionales con quienes he tenido el honor de trabajar y compartir enriquecedoras experiencias, quienes han tenido la paciencia y la confianza en el trabajo realizado, así como la esperanza de que siempre es posible mejorar desde nuestra propia mentalidad para extenderlo al medio que nos rodea.

*“Y todo lo que hagáis, hacedlo de corazón, como para el Señor y no para los hombres; sabiendo que del Señor recibiréis la recompensa de la herencia, porque a Cristo el Señor servís”*

*Colosenses 3:23-24 (RVR 1960)*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>RESUMEN.....</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>1</b>
1.1. Nanopartículas de óxidos metálicos.....	1
1.1.1. Nanotecnología y nanopartículas.....	1
1.1.2. Métodos de obtención de las nanopartículas.....	5
1.1.3. Óxidos metálicos y el óxido de zinc.....	7
1.1.4. Nanopartículas de óxido de zinc.....	10
1.1.5. Efectos antibacterianos de las nanopartículas de óxido de zinc.....	13
1.1.6. Efectos de protección UV de las nanopartículas de óxido de zinc.....	14
1.1.7. Nanopartículas utilizadas en textiles.....	16
1.2. Tejidos de algodón.....	18
1.2.1. Modificación de los materiales textiles.....	18
1.2.2. Tejidos de algodón con nanopartículas.....	20
1.2.3. Protección UV de tejidos de algodón.....	24
1.2.4. Resistencia al lavado de los materiales textiles.....	28
1.2.5. La industria mundial textil y la nanotecnología.....	30
1.2.6. La industria textil ecuatoriana y la nanotecnología.....	34
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>36</b>
2.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por el método de Pechini a diferentes condiciones de operación.....	38
2.2. Caracterización física y química de las nanopartículas sintetizadas, por medio de técnicas instrumentales.....	40
2.3. Evaluación de métodos de adhesión de las nanopartículas de óxido de zinc a tejidos de algodón y su permanencia en el tejido.....	42
2.3.1. Telas utilizadas.....	42
2.3.2. Impregnación mediante pad-dry-cure.....	43

2.3.3.	Impregnación con isopropanol .....	45
2.3.4.	Evaluación de la adherencia .....	46
2.3.5.	Permanencia en el tejido .....	47
2.4.	Evaluación de las propiedades antimicrobianas y de protección UV de los tejidos de algodón a los cuales se hayan adherido las nanopartículas de óxido de zinc .....	48
2.4.1.	Acción antimicrobiana de tejidos de algodón impregnados con nanopartículas de óxido de zinc .....	48
2.4.2.	Evaluación de las propiedades UV de los tejidos de algodón impregnados con nanopartículas de óxido de zinc .....	49
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>51</b>
3.1.	Síntesis y caracterización física y química de las nanopartículas de óxido de zinc, por medio de técnicas instrumentales .....	51
3.1.1.	Difracción de rayos x .....	51
3.1.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
3.1.3.	Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	53
3.1.4.	Espectroscopía FTIR .....	56
3.1.5.	Mejores condiciones de la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc .....	58
3.1.6.	Microscopía electrónica de transmisión .....	63
3.2.	Evaluación de métodos de adhesión de las nanopartículas de óxido de zinc a tejidos de algodón y su permanencia en el tejido .....	64
3.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	64
3.2.2.	Absorción atómica.....	70
3.2.3.	Espectroscopía FTIR .....	71
3.3.	Evaluación de las propiedades antimicrobianas y de protección UV de los tejidos de algodón a los cuales se han adherido las nanopartículas de óxido de zinc.....	74
3.3.1.	Evaluación de la acción antimicrobiana de tejidos de algodón impregnados con nanopartículas de óxido de zinc .....	74
3.3.2.	Evaluación de las propiedades UV de los tejidos de algodón impregnados con nanopartículas de óxido de zinc .....	85
3.3.3.	Evaluación global de la adherencia y permanencia en los tejidos de algodón de las nanopartículas de óxido de zinc .....	97
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>102</b>
4.1.	Conclusiones .....	102

4.2. Recomendaciones.....	106
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>108</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>114</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
<b>Tabla 1.1</b>	Características de materiales inorgánicos nano-estructurados aplicados en textiles	17
<b>Tabla 2.1</b>	Peso por área de las telas que se utilizaron	42
<b>Tabla 3.1</b>	Tamaños de partícula obtenidos por el análisis DLS para las diferentes condiciones de calcinación experimentadas para la síntesis del ZnO	54
<b>Tabla 3.2</b>	Resultados de porcentaje de Zn obtenidos para las telas analizadas por EDS	66
<b>Tabla 3.3</b>	Determinación de Zn por absorción atómica para las telas analizadas	70
<b>Tabla 3.4</b>	Resultados de la actividad antimicrobiana de las telas impregnadas	76
<b>Tabla 3.5</b>	Comparación actividad antibacteriana: varios autores	83
<b>Tabla 3.6.</b>	Valores de UPF de las muestras de tela impregnadas por el método de isopropanol analizadas por espectrofotometría UV-Vis	91
<b>Tabla 3.7.</b>	Resumen de los valores de UPF de las muestras de tela impregnadas por el método de pad-dry-cure analizadas por espectrofotometría UV-Vis	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1</b>	a) Celda unitaria y b) Unidad atómica concerniente al ZnO	10
<b>Figura 1.2</b>	Modelo de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Se muestra la coordinación tetraédrica. Los átomos de O están representados por las esferas blancas más grandes, mientras que los átomos de Zn se muestran como las esferas negras más pequeñas	11
<b>Figura 1.3</b>	Reflexión, absorción y transmisión de radiación UV al incidir sobre un tejido	25
<b>Figura 2.1</b>	Esquema propuesto para la síntesis, adhesión y evaluación de aplicabilidad de nanopartículas de ZnO en diferentes textiles de algodón	37
<b>Figura 2.2</b>	a) Estufa utilizada para el curado y b) Telas dispuestas para el curado	44
<b>Figura 2.3</b>	Enjuague final de la tela para el método pad-dry-cure	44
<b>Figura 2.4</b>	Equipo de impregnación Foulard Ernst Benz LEV 5007 2R	45
<b>Figura 2.5</b>	Corte y disposición de las telas en las fundas ziplock	49
<b>Figura 3.1</b>	Espectro de DRX para una muestra S <sub>700°</sub> , 3h	52
<b>Figura 3.2</b>	Micrografías realizadas a las nanopartículas sintetizadas de ZnO correspondientes a la síntesis S <sub>600°</sub> , 3h. Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 1000X; WD=200 mm	53
<b>Figura 3.3</b>	Intensidad vs. diámetro de partícula para la S <sub>700°</sub> , 3h	55
<b>Figura 3.4</b>	Análisis FTIR de la muestra S <sub>600°</sub> , 3h	57
<b>Figura 3.5</b>	Análisis FTIR comparativo de una muestra S <sub>600°</sub> , 3h, con respecto a una muestra de ZnO comercial.	57
<b>Figura 3.6</b>	Difractograma de la síntesis 8' (II). Difractómetro Philips PW-1840	61
<b>Figura 3.7</b>	Difractograma de la síntesis 11' (III). Difractómetro philips PW-1840	62
<b>Figura 3.8</b>	Gráficas de los resultados de los análisis TEM realizados a las nanopartículas de ZnO sintetizadas	63

<b>Figura 3.9</b>	Micrografía de una muestra LGP <sub>I</sub> . Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 256X; WD = 200 mm	65
<b>Figura 3.10</b>	Micrografía de la muestra LGC <sub>I</sub> . Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 504X; WD=200mm	67
<b>Figura 3.11</b>	Micrografía de una muestra LGP <sub>I</sub> . Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 500X; WD = 20 0mm	68
<b>Figura 3.12</b>	Comparación del espectro FTIR de la tela LGC <sub>I, L</sub> restada, con respecto al espectro de la síntesis S <sub>600°, 3h</sub> .	73
<b>Figura 3.13</b>	Halos de inhibición en telas de los tipos: gabardina Delta crudo, lienzo Rafaela prelavada, impregnadas por el método de isopropanol y lona Gaby prelavada y Franela por el método pdc, inoculadas con S. aureus y E. coli.	75
<b>Figura 3.14</b>	Tela LGC <sub>I, L</sub> , inoculada con el microorganismo Staphylococcus epidermidis	77
<b>Figura 3.15</b>	Tela LMC <sub>I</sub> inoculada con el microorganismo Klebsiella pneumoniae	78
<b>Figura 3.16</b>	Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LMC sin impregnación	86
<b>Figura 3.17</b>	Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LGP <sub>I</sub>	87
<b>Figura 3.18</b>	Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LP <sub>I, L</sub>	88
<b>Figura 3.19</b>	Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra de LGC <sub>P</sub>	89
<b>Figura 3.20</b>	Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LGP <sub>P, L</sub>	90
<b>Figura A.III.1</b>	Intensidad vs Diámetro de partícula para la S <sub>800°, 6h</sub>	122
<b>Figura A.III.2</b>	Intensidad vs Diámetro de partícula para la S <sub>3h, 700°, 3h</sub>	118
<b>Figura A.IV.1</b>	Telas utilizadas de los diferentes tipos a) sin impregnar (en fundas ziplock) y b) impregnadas	119
<b>Figura A.VI.1</b>	Comparación de espectros FTIR de una tela LP <sub>P</sub> restada con respecto a la muestra de la síntesis S <sub>3h, 600°, 3h</sub> de las nanopartículas de ZnO	127
<b>Figura A.VI.2</b>	Comparación de espectros FTIR de la tela LGP <sub>P</sub> restada con respecto a la muestra de la síntesis S <sub>3h, 600°, 3h</sub> de las nanopartículas de ZnO	128
<b>Figura A.VII.1</b>	Tela LP <sub>P</sub> , inoculada con los microorganismos de prueba	

	<i>Staphylococcus epidermidis</i> y <i>Klebsiella pneumoniae</i> respectivamente	129
<b>Figura A.VII.2</b>	Telas del tipo LMC <sub>p</sub> inoculadas con los microorganismos <i>Staphylococcus epidermidis</i> y <i>Klebsiella pneumoniae</i>	129
<b>Figura A.VII.3</b>	Disposición de las cajas Petri para ser incubadas	130
<b>Figura A.VII.4</b>	Disposición de las cajas Petri para inspeccionar la actividad antimicrobiana	130



## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Terminología del manual de procedimiento de la norma AATCC 147-2008	115
<b>ANEXO II</b>	
Resultados de las difracciones los análisis de llevados a cabo en el laboratorio de ensayos metrológicos y de materiales LEMAT de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)	116
<b>ANEXO III</b>	
Resultados de los análisis de tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz de síntesis realizadas a diferentes condiciones de calcinación	122
<b>ANEXO IV</b>	
Telas antes y después de la impregnación	124
<b>ANEXO V</b>	
Manual de procedimientos y evaluación de la norma AATCC 147-2008	125
<b>ANEXO VI</b>	
Resultados del análisis FTIR realizado a las telas	127
<b>ANEXO VII</b>	
Resultados del análisis antibacteriano realizado a las telas	129

## RESUMEN

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) son capaces de potenciar las capacidades físicas de los textiles convencionales en diversas áreas como las protecciones UV y antimicrobiana. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de ZnO por el método de Pechini variando el tiempo y la temperatura de calcinación.

Estas nanopartículas fueron caracterizadas a través de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Las nanopartículas se adhirieron a los diferentes tejidos de algodón de diferentes gramajes utilizados a través de los métodos pad-dry-cure y otro con isopropanol, evaluándose la adherencia del material nanoparticulado en las telas mediante análisis elemental (EDS), FTIR y absorción atómica y a través de los efectos en las propiedades de protección antimicrobiana y UV en las telas. Igualmente se evaluó la durabilidad de la adhesión de las nanopartículas realizando pruebas de lavado, para finalmente evaluar las telas lavadas por análisis MEB, FTIR y absorción atómica.

Se confirmó la presencia de Zn y O, obteniéndose 100% de ZnO en forma de zincita y con un diámetro efectivo mínimo de aproximadamente 23 nm, con una calcinación a 700°C durante 3 h. Se evaluaron las propiedades antimicrobianas de las telas impregnadas por los dos métodos, arrojando resultados positivos en ambos casos, para la mayoría de las telas de algodón evaluadas. El ZnO inhibió adecuadamente cepas de los microorganismos de prueba *Staphylococcus epidermidis* y *Staphylococcus aureus* (Gram-positivos); y *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli* (Gram-negativos).

La lona "Gaby" prelavada impregnada por el método de isopropanol mostró la mejor adherencia y las propiedades de protección UV de los tejidos adheridos en general resultaron ser muy buenas de acuerdo a los valores de transmisión obtenidos. Esto debido a que bloquearon en una mayor proporción la radiación de

las zonas más perjudiciales del espectro UV, consiguiéndose en la mayoría de los casos transmisiones  $T_{UVR}$  medias inferiores al 6,7%, lo cual se considera como una buena protección. Inclusive cerca del 40% de los tejidos ensayados presentaron una excelente protección al reportarse valores de transmisiones inferiores al 2,5%.

El método de isopropanol en general brindó una mejor adhesión de las nanopartículas de ZnO, así como una mejor permanencia de las mismas, posterior al proceso de lavado. Los mayores valores de UPF obtenidos de 171 y 197 corresponden respectivamente a la tela del tipo gabardina Delta 2 crudo impregnada por los métodos de isopropanol y de pad-dry-cure, respectivamente y que no fueron sometidas a un proceso de lavado. Estos valores superan ampliamente el valor de UPF de 40 sobre el cual se considera que un tejido presenta una excelente protección UV.

Para algunos casos, las nanopartículas disminuyeron de manera drástica su concentración en las telas después del proceso de lavado. Esto se explica por la ausencia de unión covalente entre las nanopartículas de ZnO y los tejidos de algodón que pudo no haberse logrado. Se pudo haber tenido una adherencia de carácter superficial en dichos casos. Para nuevos estudios se recomienda utilizar otras bacterias y diferentes concentraciones de las mismas así como diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO.

## INTRODUCCIÓN

Luego del descubrimiento del vapor como sustituto de la energía humana, del uso del petróleo y la electricidad como fuentes de energía y de la invención de robots y ordenadores con softwares avanzados, la nanotecnología viene a posicionarse como la revolución tecnológica en curso que pretende llegar a concebir cambios profundos en la forma en la que el ser humano percibe su entorno, mediante la manipulación de la materia a una escala menor de un nanómetro. Además, la versatilidad de usos que presentan los materiales asociados a las nanopartículas ha determinado un aumento de su demanda, requiriéndose cada vez más materiales con propiedades específicas y aplicaciones funcionales mejoradas en relación a los materiales convencionales. Las propiedades que se obtienen son mayor difusividad, mayor resistencia mecánica y reactividad química, mayor calor específico y resistividad eléctrica y propiedades biológicas mejoradas. Muchas de estas propiedades solo se logran obtener cuando el tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros ( $10^{-9}$  m) (Guerrero, Rivas, Rosas y Valdivieso, 2013, p. 75).

Varios países, principalmente aquellos desarrollados, consideran que la nanotecnología permitirá un desarrollo económico futuro y tendrá un impacto potencial en diversas industrias, llegando a revolucionarlas para crear nuevos productos y procesos mejorados (Clement, Iseli, Karote, Cremer y Rajagopalan, 2012, pp. 265-267). Según Lux Research, en 2008 a nivel mundial las inversiones públicas y privadas en el área de nanotecnología totalizaron 18.2 mil millones USD. Por primera vez en 2007, la financiación privada de la nanotecnología en todo el mundo superó la financiación pública, lo que indica que la investigación básica ha dado lugar a la comercialización y la rentabilidad de las inversiones (Clement et al., 2012, pp. 300-301).

Con la innovación de técnicas instrumentales avanzadas, los nuevos nanomateriales se están desarrollando, produciendo y caracterizando de acuerdo a las nuevas aplicaciones (Kwon, Kim, Lim y Shim, 2002, p. 146). La importancia del uso de las nanopartículas está relacionada con los avances en las áreas de la

ciencia de materiales, transporte, medicina, electrónica, química, biotecnología, entre otros y sus aplicaciones más recientes a su vez están asociadas con la producción de productos sanitarios, cosméticos, alimentos y agentes conservantes, los cuales presentan mayor seguridad y estabilidad en comparación con los productos a granel o sus homólogos orgánicos (Clement et al., 2012, p. 268; Manna, 2012, p. 152).

El desarrollo de agentes con actividad antimicrobiana así como el descubrimiento de las propiedades antimicrobianas de óxidos metálicos, en especial del ZnO ha cobrado un mayor interés en los últimos años, debido en gran parte a la creciente aparición y propagación de múltiples cepas resistentes a los antibióticos y a los agentes antimicrobianos orgánicos (Cioffi y Rai, 2012, pp. 156-158). Además, la contaminación microbiana se vislumbra como un problema de salud serio en los ámbitos asociados a las hospitalizaciones y a la comunidad y en las industrias alimentarias (Manna, 2012, pp. 152).

Las nanopartículas de ZnO por su parte se han mantenido en la vanguardia debido a su durabilidad, alta selectividad y biocompatibilidad. Este compuesto es uno de los cinco compuestos de Zn que son reconocidos como seguros por la U.S. Food and Drug Administration (21CFR182.8991). El ZnO se utiliza actualmente como un agente antimicrobiano en formulaciones tanto a micro como a nanoescala. Sin embargo, numerosos informes indican una mayor actividad para las partículas de menor tamaño que aquellas más grandes, debido a la alta relación área superficial a volumen, la cual proporciona una gran área superficial para la interacción con las paredes de celulares de las bacterias (Meghana, Ponnusamy y Muthamizchelvan, 2013, p. 2).

Con respecto al desarrollo de la nanotecnología en el Ecuador, a nivel industrial se han observado algunos avances interesantes, aunque escasos. En el entorno universitario se han llevado a cabo varios proyectos de investigación que han dado como resultado nuevos materiales que buscan atender las necesidades urgentes del país. Adicionalmente, se han logrado realizar diversos estudios relacionados con nanotecnología y dentro de esto, con la síntesis de

nanopartículas de ZnO, por ejemplo, en atmósfera controlada mediante inyección de gases, o por el método de precipitación controlada.

En el caso de la Escuela Politécnica Nacional se han realizado investigaciones en el marco del proyecto PIC-09-493 “Desarrollo de Nuevos Materiales para Aplicaciones Estructurales e Industriales” (Guerrero, Dávila, Galeas, Pontón, Rosas y Valdivieso, 2011, p. 7).

# **1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **1.1. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS**

### **1.1.1. NANOTECNOLOGÍA Y NANOPARTÍCULAS**

La nanotecnología, de acuerdo con la Iniciativa Nacional de Nanotecnología en los Estados Unidos (NNI, por sus siglas en inglés), se define como la utilización de estructuras con al menos una dimensión de tamaño nanométrico para la construcción de materiales, dispositivos o sistemas con propiedades nuevas o significativamente mejoradas debido a su nano-tamaño (Yadav, Prasad, Kathe, Raj, Sundaramoorthy y Vigneshwaran, 2006, p. 641). En los últimos años, la investigación y el uso de nanomateriales han atraído mucho interés debido a su tamaño reducido (1-100 nm) y a las nuevas estructuras que exhiben propiedades biológicas, físicas, químicas, significativamente mejoradas en comparación con sus contrapartes volumétricas o precursores moleculares. En este contexto, la nanociencia y la nanotecnología han emergido como una nueva rama de la ciencia multidisciplinaria que ha integrado a la ingeniería con la biología, la química y la física, debido a sus posibles aplicaciones en una amplia variedad de campos como la electrónica, la cerámica, la catálisis, almacenamiento magnético de datos, componentes estructurales, alimentos, entre otros (Manna, 2012, p. 151).

Hoy en día, la nanotecnología está operando en diversos campos de la ciencia a través de la utilidad que brinda para materiales y dispositivos que utilizan diferentes técnicas a escala nanométrica. En los últimos años, las nanopartículas han sido un material común para el desarrollo de nuevas aplicaciones de vanguardia en comunicaciones, almacenamiento de energía, sensores, en óptica, en protección del medio ambiente, en el área de cosméticos, biología y medicina. Esto debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de considerable importancia (Vaseem, Umar y Hahn, 2009, pp.1-4).

En particular, la exclusividad de las propiedades de las nanopartículas y su utilidad también surgen a partir de una variedad de atributos. Estos incluyen la similitud de tamaño de nanopartículas y biomoléculas tales como proteínas y ácidos polinucleicos. Además, las nanopartículas pueden ser formadas con una amplia gama de metales y materiales de núcleo semiconductor que imparten propiedades especialmente útiles, tales como la fluorescencia y comportamiento magnético

La disminución del tamaño de partícula genera que los mismos exhiban mayor difusividad, aumento de la resistencia mecánica y reactividad química, mayor calor específico y propiedades biológicas y de resistividad eléctrica mejoradas. Esto se debe principalmente a que mientras las partículas se hacen más pequeñas, la proporción de átomos encontrados en la superficie aumenta en relación a la proporción dentro de su volumen, lo que significa que los materiales compuestos que contienen nanopartículas pueden ser más reactivos y mejoren sus propiedades químicas (Manna, 2012, pp. 151-154).

Las nanopartículas se han empleado de diversas maneras en cuanto a su forma y en numerosas aplicaciones. La industria del automóvil, por ejemplo, se ha constituido en uno de los precursores en el uso de nanocompuestos poliméricos reforzados con nanopartículas. Pulimentos anti-rayones para los autos que se realizan con nanopartículas de sílice, brindan a las carrocerías una excelente resistencia mecánica, un brillo duradero y la dureza de un diamante. Los nanotubos de carbono, por otra parte, se pueden encontrar en las raquetas de tenis de última generación, al igual que en cuadros de bicicletas y en otros materiales deportivos, que representan equipamientos más ligeros y desempeños mejorados y especializados (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.12).

La nanotecnología ha sido bien explotada por aplicaciones comerciales de diversos productos. En textiles, también la nanotecnología ha ganado su importancia en el procesamiento y acabado de productos textiles impartiendo mejoradas o nuevas propiedades. Textiles funcionales con propiedades tales como la antimicrobiana, protección ultravioleta, actividad autolimpiante,



antirradiación, resistencia a insectos y fragancia han atraído mucha atención en los últimos años. Por lo tanto, hay una amplia gama de nanopartículas y nanoestructuras que se inmovilizan en fibras, que imparten nuevas propiedades a los productos definitivos de prendas de vestir. Uno de los enfoques para mejorar la propiedad de bloqueo de la actividad UV, la actividad anti-microbiana y de auto-limpieza de telas es recubrir la superficie con nanopartículas (Sivakumar, Murugan, Sundaresan y Periyasamy, 2012, p. 285).

Por su parte, entre los métodos para la modificación de sustratos poliméricos se tienen: el procesamiento sol-gel cargando nanopartículas en liposomas, utilizando la estructura nanoporosa de fibra de celulosa como nano-reactor para la síntesis in situ de nanopartículas metálicas; la pulverización catódica de nanopartículas durante la polimerización del plasma, la adición de surfactantes de intercambio iónico funcionalizados en el proceso de polimerización y el sistema convencional de pad-dry-cure como proceso para el tratamiento de las telas con las partículas coloidales de tamaño nanométrico (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.12).

Entre los métodos implementados para la modificación de la superficie de los nanomateriales se encuentra el uso de ácidos policarboxílicos como espaciadores para la fijación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a las telas. También se usan como pretratamientos de plasma para la generación de grupos activos en la superficie que se combinarán con estas nanopartículas (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.12). La generación de estos grupos radicales se logra también mediante la irradiación de las superficies textiles con luz UV para ligar las nanopartículas. Así mismo se han depositado nanopartículas de soluciones de sales metálicas en la superficie pretratada de un textil con plasma RF y vacío UV y se han producido nanopartículas en la matriz polimérica a través de la reducción de sales metálicas bajo irradiación con luz UV (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.12).

Las modificaciones de la fibra en una escala nanométrica desembocan en una considerable mejora de la tela, en términos de confort térmico, la capacidad de crear ropa que no necesita ser planchada, protección contra las manchas y una mejor higiene debido a la incorporación de nanocontenedores antibacterianos.

Las nanopartículas de ZnO y de CuO por ejemplo han sido incorporadas en las paredes de los hospitales como antimicrobianos, y las de TiO<sub>2</sub> juntamente con las de ZnO se han utilizado en los protectores solares UV debido a sus características de absorción UV (Meghana et al., 2013, p. 2).

La industria cosmética es atraída por la oportunidad que el nanomundo ofrece especialmente para los productos para la piel. Las microesferas de polímeros biodegradables permiten la liberación de vitaminas que brindan más elasticidad a la piel y ayudan combatir el envejecimiento cutáneo. Para la industria farmacéutica las nuevas perspectivas incluyen ciertos medicamentos que pueden ser colocados en nanocápsulas que funcionan como vectores para poder llegar a las fuentes de dolor en el cuerpo humano o que son capaces de ofrecer una mejor absorción y un alivio temporal (Nouailhat, A., 2008, p. 119).

La aparición de pigmentos basados en nanopartículas, generalmente en forma de nanopolvos, corresponde a un avance que está siendo ya explotado comercialmente y que se desarrolla de acuerdo a los requisitos impuestos por la industria cosmética a sus productos, los cuales presentan una elevada protección contra la luz ultravioleta y contienen materiales opacos que reflejan la luz, principalmente óxidos metálicos, lo que genera buena apariencia estética y los hace favorables frente a las cremas tradicionales (Peverari et al., 2005, pp. 59-60).

Finalmente, la actividad antimicrobiana de las nanopartículas ha sido estudiada para varias nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos y polvos a granel con diferentes bacterias patógenas y no patógenas. Los materiales inorgánicos con actividad antibacteriana se pueden utilizar en diferentes formas, tales como polvos, revestimientos en la superficie de dispositivos médicos u hospitalarios, y/o como parte de revestimientos orgánicos/inorgánicos de nanocompuestos en numerosos sectores industriales, incluyendo el medio ambiente, alimentos, textiles, envases, la asistencia sanitaria y atención médica, así como construcción y decoración (Manna, 2012, p. 161).

### 1.1.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

La obtención de nanopartículas que tienen forma y tamaño uniforme a través de rutas de síntesis sencillas es el principal problema en la obtención de dichas nanopartículas. Durante la última década, se han desarrollado nuevas rutas de síntesis que permiten el control preciso de la morfología y el tamaño de las nanopartículas. Su síntesis es posible a través de medios: líquido (método químico), sólido, o gaseoso. Los métodos químicos son los más populares debido a la variedad de ventajas que presentan sobre los otros métodos, tales como su bajo costo, la seguridad y las rutas sintéticas ecológicamente amigables. Además, estos métodos proporcionan un control riguroso del tamaño y la forma de las nanopartículas (Vaseem et al., 2009, pp.1-4).

En general, se necesitan nanopartículas con una alta relación superficie a volumen, pero la aglomeración de partículas pequeñas precipitadas en la solución es la principal preocupación en la ausencia de cualquier estabilizante. En este sentido, las preparaciones de coloides estables son importantes para el crecimiento de nanopartículas. Estas nanopartículas son generalmente estabilizadas por repulsión estérica entre las partículas debido a la presencia de surfactante, moléculas de polímero, o cualquier molécula orgánica unida a la superficie de las nanopartículas. A veces la repulsión de Van der Waals (repulsión electrostática) también juega un papel importante en la estabilización de las nanopartículas (Vaseem et al., 2009, pp.1-4).

Se han adoptado métodos de síntesis con parámetros y condiciones específicas de incremento de temperatura y presión para lograr diferentes formas de nanopartículas de ZnO: nanoesferas, nanotubos, nanovarillas, nanocintas, nanohilos, nanoanillos, etc. Estos métodos incluyen: deposición química de vapor de metales orgánicos, síntesis hidrotérmica, evaporación térmica a través de un proceso de líquido-vapor-sólido asistido por un catalizador, y la oxidación de polvo de zinc metálico (Manna, 2012, p. 154).

La síntesis de nanopartículas de ZnO depende en gran medida de si se van a utilizar en sistemas relacionados biológicos y/o no biológicos. La síntesis relativamente simple a temperatura ambiente es más importante que otros métodos, ya sea para recubrimientos o aplicaciones biológicas. A bajas temperaturas, la síntesis se centra principalmente en los procesos de óxido reducción para calcogenuros metálicos o en la precipitación y/o cristalización limitada para algunas sales metálicas e hidróxidos. En general, estos métodos se clasifican en dos rutas principales de síntesis de nanopartículas: en fase vapor y la síntesis en fase de solución (Manna, 2012, p. 154).

El método conocido como sol-gel presenta un bajo costo y una ruta de síntesis ambientalmente amigable, por lo que se considera el más popular en la literatura para la obtención de nanopartículas de ZnO. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas en la solución requiere un tamaño y forma adecuadamente definidas, lo cual se ha logrado a través de la descomposición del precursor organometálico al material oxidado en el aire o utilizando un ligando de cadena de amina larga: hexadecilamina (HDA por sus siglas en inglés) bajo una atmósfera de argón adicionada a la solución, lo que resulta en nanopartículas de ZnO adecuadamente definidas (Vaseem et al., 2009, pp.1-4).

El método de Pechini, también conocido como método del precursor polimérico, permite por su parte obtener nanopartículas cerámicas u óxidos metálicos partiendo de reacciones de poli-esterificación de complejos metálicos ácidos. Los quelatos formados al ser calentados en presencia de un alcohol polihidroxílico como el etilenglicol, producen una reacción de poliesterificación, generando así un polímero en forma de resina homogénea. Los tratamientos que se desarrollan para este método por lo general tienen como parámetros la relación molar precursor/agente quelante/solvente, temperatura y tiempo de reacción, pH y velocidad de agitación (Barros, Barbosa, Dos Santos, Barros y Souza, 2006, p. 1348).

Se han experimentado diferentes condiciones para este método; por ejemplo (Barros et al., 2006) obtienen polvos de ZnO nanocristalinos por el método de

Pechini utilizando acetato de zinc, ácido cítrico y etilenglicol, calcinando por 1 hora con variación de la temperatura de calcinación desde 500 °C hasta 900 °C, obteniéndose tamaños desde los 24 nm hasta los 55 nm, respectivamente; es decir, aumentando el tamaño conforme se aumenta la temperatura de calcinación. Estas nanopartículas tienen la forma de wurtzita y la mejor cristalización se obtiene justamente a 500 °C (p. 1349).

La precipitación de soluciones homogéneas por otro lado, constituye una de las rutas químicas más utilizadas para la obtención de polvos cerámicos debido principalmente a que los  $\text{OH}^-$  requeridos para que se lleve a cabo la hidrólisis y posteriormente la precipitación del compuesto de interés se suministran paulatinamente, siendo aportados por medio de la descomposición de un determinado compuesto. Este procedimiento evita la generación de gradientes de concentración del precipitante que ocurren cuando los  $\text{OH}^-$  son suministrados por goteo por ejemplo, con lo cual se obtienen precipitados con partículas cristalinas muy bien formadas. Sin embargo, el gran inconveniente de este procedimiento está en la elección de la fuente de  $\text{OH}^-$  así como del precursor, debido a que se requiere eliminar de la solución al radical o catión que acompaña al hidroxilo así como al anión que acompaña al catión que se desea precipitar para evitar que intervengan en las reacciones que puedan darse durante todo el proceso (Rodríguez, J., Moure C., Durán P. y Fernández J., 1997, p. 136)

### **1.1.3. ÓXIDOS METÁLICOS Y EL ÓXIDO DE ZINC**

Existen varios tipos de nanopartículas reportados en la literatura, por ejemplo, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos metálicos, y nanopartículas de polímeros. Entre todos estos tipos, las nanopartículas de óxidos metálicos se destacan como uno de los materiales más versátiles, debido a sus diversas propiedades y funcionalidades (Vaseem et al., 2009, p. 2). En particular, los óxidos de metales de transición, tienen una gran variedad de aplicaciones en diversos campos debido a sus excelentes propiedades químicas, ópticas, magnéticas y eléctricas. Estos óxidos metálicos al ser sintetizados presentan una alta relación superficie/volumen y con morfologías inusuales que contienen

numerosos sitios de superficie reactivos que pueden ser fácilmente funcionalizados con diferentes grupos de acuerdo con las aplicaciones deseadas (Manna, 2012, pp. 151-154).

Dentro de los agentes antibacterianos de importancia para una serie de sectores industriales, incluyendo alimentos, textiles sintéticos, empaques, cuidado de la salud, así como también para la construcción, se pueden clasificar dos tipos: orgánicos e inorgánicos. Los materiales inorgánicos, entre los que se tiene óxidos metálicos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , son de particular interés ya que no solo son estables bajo rigurosas condiciones de procesamiento, sino también son considerados generalmente como materiales seguros para los seres humanos y los animales (Sricharussin, Threepopnatkul y Neamjam, 2011, p. 1037).

La mayor parte de las investigaciones de las propiedades antimicrobianas de óxidos metálicos están referidas a su uso como recubrimientos antimicrobianos de las superficies de varios dispositivos; de esta manera, se busca eliminar la supervivencia de microorganismos sobre las superficies del entorno, aminorando eventualmente la propagación de enfermedades (Cioffi y Rai, 2012, pp. 156).

Se ha reconocido que los nanomateriales pueden representar un peligro para la salud al ser inhalados y supongan más citotoxicidad que las partículas más grandes del mismo material. En este contexto, el  $\text{ZnO}$  presenta ventajas sobre otros óxidos metálicos tales como el  $\text{TiO}_2$  al desarrollar agentes antimicrobianos basados en el óxido de metal en condiciones ambientales, dado que su actividad no requiere fotoactivación (Cioffi y Rai, 2012, p. 158).

Las principales ventajas de la utilización de óxidos inorgánicos en comparación por ejemplo con los agentes antimicrobianos orgánicos son su estabilidad a mayores temperaturas y/o presiones, su capacidad para soportar los procesos severos, y su robustez y larga vida útil (Manna, 2012, pp. 152). Algunos óxidos metálicos muestran actividad antimicrobiana sin necesidad de ser foto-activados, entre ellos el  $\text{ZnO}$ ; en contraste con el  $\text{TiO}_2$  por ejemplo que si necesita ser foto-

activado. Siendo ambos óxidos utilizados en la producción de artículos de protección personal (Manna, 2012, pp. 151-152).

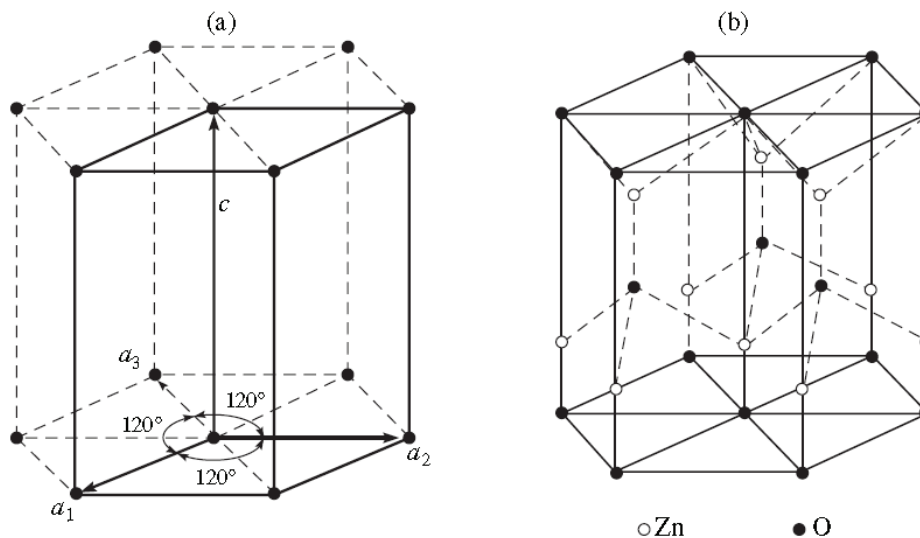
Para los compuestos inorgánicos, justamente como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{ZnO}$  se favorece la absorción de diferentes radiaciones, debido a que los electrones no se encuentran ligados a átomos concretos sino más bien forman parte del conjunto del cristal, llegando a tener una gran cantidad de niveles de energía disponibles. No obstante, existe una longitud de onda característica para cada material por encima de la cual dicho material no puede absorber la luz sino que en cambio requiere una aportación adicional de energía. Para el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ , esta longitud de onda les permite absorber prácticamente toda la radiación procedente del espectro de luz ultravioleta (Sricharussin et al., 2011, p. 1037).

El  $\text{ZnO}$  por su parte es un material piezoeléctrico de tipo wurtzita con energía de intervalo de banda de 3.1 a 3.4 eV, que igualmente presenta excelentes propiedades ópticas, químicas y eléctricas, sobre todo la propiedad piezoeléctrica le permite ser útil para la fabricación de dispositivos como sensores electromagnéticos acoplados y actuadores (Vaseem et al., 2009, p. 2). La cristalización del  $\text{ZnO}$  en esta estructura de wurtzita constituye su fase termodinámicamente más estable, en la cual, cada uno de los aniones está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro con un típico enlace covalente  $\text{sp}^3$ . Como se puede apreciar en la Figura 1.1, la estructura del  $\text{ZnO}$  se puede describir como un número alternativo de células unitarias compuestas de una coordinación tetraédrica de  $\text{O}_2$  y  $\text{Zn}^{2+}$  apilados alternativamente a lo largo del eje c, resultando en la ausencia de una estructura de inversión simétrica (Barros et al., 2006, p. 1348).

Entre los óxidos metálicos, el  $\text{ZnO}$  tiene una gran energía de unión de excitón de 60 MeV a temperatura ambiente, que es muy cercana a la del  $\text{TiO}_2$ . Se considera que es más adecuado para aplicaciones de fotocatalisis debido a su alta fotosensibilidad, y estabilidad química. Recientemente se ha mostrado un interés especial en su morfología, ya que el  $\text{ZnO}$  puede formar varias nanoestructuras adecuadas para una amplia variedad de aplicaciones en materiales de protección

UV, sensores de gas, biosensores semiconductores, dispositivos piezoeléctricos, pantallas de emisión de campo, degradación foto-catalítica de contaminantes, y tratamientos antimicrobianos, información que se ampliará posteriormente (Manna, 2012, pp. 151-154 y Vaseem et al., 2009, p.2).

Dentro de los óxidos metálicos, el ZnO ha sido ampliamente utilizado como sensor de gas, material farmacéutico, recubrimiento antirreflejo, catalizador, dispositivo electro-luminiscencia y fotoluminiscencia, electrodo transparente para células solares, varistor, protector UV, entre otros. Adicionalmente, las nanopartículas de ZnO se incluyen en productos de cuidado personal tales como pasta de dientes, productos de belleza, protectores solares y textiles y asimismo, por sus propiedades antisépticas, se usa para los tratamientos de la piel (Peveari, Pires, Gonçalves y Serra, 2005, pp. 59-60).



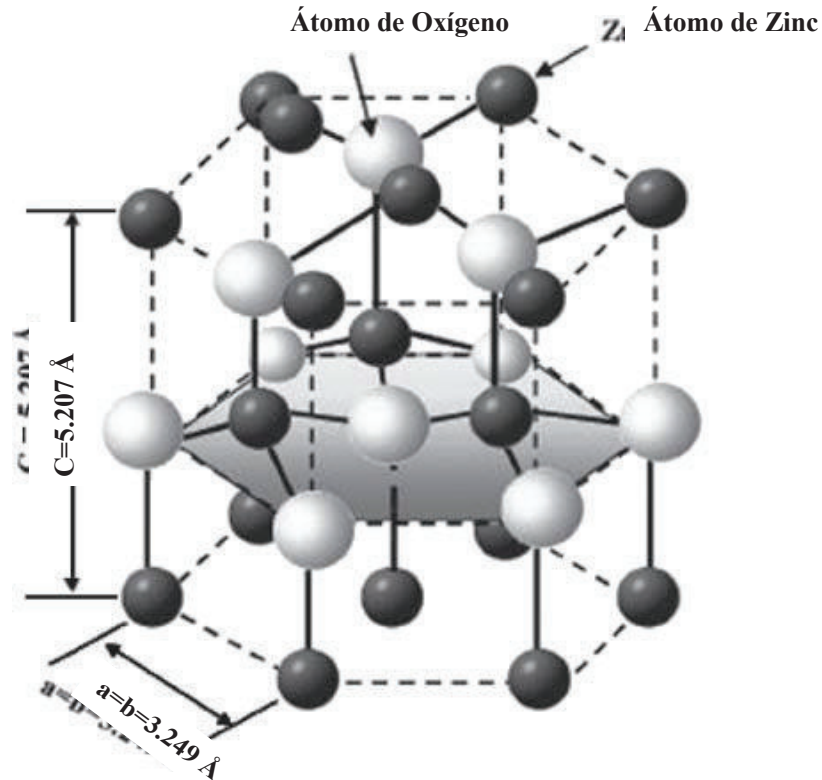
**Figura 1.1** a) Celda unitaria y b) Unidad atómica concerniente al ZnO  
(Barros et al., 2006, p. 1349)

#### 1.1.4. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Varios parámetros físicos tales como el área superficial, tamaño de partícula, la carga superficial, y el potencial zeta de un material son muy importantes para su aplicación y funciones. Estos factores físicos para las nanopartículas muy a



menudo rigen la estabilidad, la captación, resistencia y actividades químicas o biológicas en el interior de las células vivas. Las nanopartículas de ZnO se consideran no tóxicas, bioseguras y biocompatibles y se han encontrado en muchas aplicaciones biológicas de la cotidianidad, tales como vehículos de fármacos, cosméticos y como rellenos en materiales o dispositivos médicos (Manna, 2012, pp. 153).



**Figura 1.2.** Modelo de la estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Se muestra la coordinación tetraédrica. Los átomos de O están representados por las esferas blancas más grandes, mientras que los átomos de Zn se muestran como las esferas negras más pequeñas.  
(Vaseem et al., 2009, p. 3)

Para las nanopartículas de ZnO, la concentración de átomos de zinc y oxígeno situados en la superficie se incrementa en gran medida debido a la gran área superficial, lo cual afecta su densidad y se traduce a su vez en nuevas propiedades o respuestas físicas, químicas y optoelectrónicas. Se puede visualizar un modelo de estructura hexagonal del tipo wurtzita del ZnO en la Figura 1.2. La característica más interesante del ZnO es que su superficie polar

es inducida por su fuerte sensibilidad a la luz normal a temperatura ambiente. Específicamente, una vez que un cristal de ZnO es expuesto a la luz normal, se deforma fácilmente por el plano basal o en la dirección de crecimiento [0001] y forma superficies polares (Manna, 2012, p. 154).

Dada sus vastas áreas de aplicación, se han empleado varios métodos de síntesis para producir una variedad de nanoestructuras de ZnO, incluyendo nanopartículas, nanohilos, nanovarillas, nanotubos, nanocintas y otras morfologías complejas. Las nanopartículas de ZnO están dentro de los materiales nanoestructurados de base inorgánica, clasificación dentro de la cual también se encuentran las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, Ag, Cu, Ga, etc. (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.6).

Las nanopartículas de ZnO tienen algunas ventajas en comparación con las nanopartículas de plata, tales como un menor costo, aspecto blanco y propiedad de bloqueo UV. Los polvos de ZnO pueden absorber la luz infrarroja y la onda electromagnética infrarroja con 5 a 16,68 dB en el rango de 2,45-18 GHz. El ZnO también se usa para reforzar nanocompuestos poliméricos. También se muestran idóneos para el mejoramiento de las fases de resistencia al uso-desgaste y anti-deslizamiento en materiales compuestos como consecuencia de su alto módulo elástico (Dastjerdi y Montazer, 2010, p.7).

En cuanto a la toxicidad de las nanopartículas de ZnO, se ha llegado a demostrar a través de análisis ópticos (OSA.org The Optical Society) que las mismas no logran penetrar la epidermis; por lo que se considera que el riesgo de toxicidad es bajo. Existen pruebas que revelan una transmisión transcutánea de nanopartículas hacia el organismo; sin embargo, las mismas son insuficientes o no concluyentes y se requeriría de trabajos complementarios rigurosos para extraer una conclusión precisa (Martin, 2008). Finalmente, se usa ZnO como agente antibacterial particularmente debido a que estas partículas no son tóxicas para las células humanas (Issa et al., 2013, p. 3971).

### 1.1.5. EFECTOS ANTIBACTERIANOS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Varios estudios han demostrado la actividad antimicrobiana de partículas de gran tamaño de ZnO en el intervalo de 0,1-1,0  $\mu\text{m}$  bajo luz visible, mientras que similares estudios con nanopartículas de ZnO mostraron mayor actividad antibacteriana contra los microorganismos *E. coli*, *S. aureus*, y *B. subtilis*. Se ha demostrado que la actividad funcional y la consecuente toxicidad de las nanopartículas de ZnO puede ser influenciada por el tamaño de partícula y la concentración, llegando a ser inversamente proporcionales al tamaño y la concentración de nanopartículas de ZnO utilizados contra *S. aureus* y *E. coli* (Manna, 2012, p. 162).

Específicamente, los estudios sobre *E. coli* con tamaños de partícula que van desde micras (2  $\mu\text{m}$ ) a nanómetros (45 y 12 nm) mostraron un efecto antibacteriano más eficaz con nanopartículas más pequeñas en comparación con las partículas de mayor tamaño. Esto se debe al hecho de que las partículas más pequeñas estarán presentes en un número más alto y tendrán una mayor relación área superficial a volumen para cubrir a los microorganismos objetivo y atribuirse una mayor reactividad en la superficie, comparado con las partículas de mayor tamaño (Manna, 2012, p. 162). Así, existen varios reportes acerca de la dependencia del tamaño con la actividad antibacteriana del ZnO; sin embargo, la influencia de la forma de las nanopartículas en la actividad antibacteriana constituye un tema aún menos abordado (Meghana et al., 2013, p. 1).

Además de la dependencia del efecto antibacteriano con el tamaño de las nanopartículas de ZnO, una gran parte de estudios en la literatura indican claramente que dependiendo de la dosis existen diversas formas de actividad antibacteriana de las nanopartículas de ZnO contra bacterias tanto Gram-positivas (bacterias que se tiñen de azul oscuro o violeta por la tinción de Gram) como Gram-negativas (bacterias que se tiñen de rosa leve por la tinción de Gram) (Meghana et al., 2013, p. 1).

El efecto antibacteriano de las nanopartículas suele mostrarse significativamente más pronunciado en las bacterias Gram-positivas que sobre las bacterias Gram-negativas debido probablemente a la complejidad de la estructura de la membrana celular que exhibe cambios significativos en la permeabilidad de la membrana y en otras propiedades superficiales en presencia de nanopartículas de óxidos metálicos (Manna, 2012, p. 163). Las nanopartículas de ZnO han mostrado una toxicidad selectiva hacia una amplia gama de microorganismos gram-positivos y gram-negativos incluyendo los principales microorganismos transmitidos por los alimentos como *E. coli*, *MRSA*, *Listeria monocytogenes*, etc. (Meghana et al., 2013, p. 1).

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la toxicidad del ZnO. Algunos estudios proponen que las suspensiones acuosas de ZnO producen mayores niveles de especies reactivas del oxígeno (ROS), principalmente  $H_2O_2$ , lo cual genera estrés oxidativo en las paredes celulares bacterianas. Además, la liberación de iones de Zn de la suspensión de ZnO, interacciones electrostáticas y ligadas al receptor, entre las nanopartículas y la membrana celular también se considera que contribuyen a la muerte celular (Meghana et al., 2013, p. 1).

#### **1.1.6. EFECTOS DE PROTECCIÓN UV DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Adicionalmente a sus aplicaciones como sensores de gas, foto-detectores y demás aplicaciones fotocatalíticas, las nanopartículas de ZnO exhiben estupendas propiedades de bloqueo UV. Generalmente la luz solar se compone de tres tipos de radiación UV, es decir: la radiación UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) y UV-C (250-290 nm). La radiación UV-A constituye la de mayor preocupación, puesto que contribuye aproximadamente un 95% de la radiación total de la luz solar. La radiación UV-B contribuye alrededor de un 5%, y la radiación UV-C no tiene efecto prominente, ya que es absorbida por la capa de ozono en la superficie de la tierra. Por otra parte, la radiación UV-A es considerada más peligrosa que la radiación UV-B, porque es aproximadamente

100 veces más intensa que ésta última y puede penetrar más profundamente en la zona de la dermis de la piel (Vaseem et al., 2009, p. 33).

De acuerdo a los valores citados de radiación UV, es importante bloquear principalmente los tipos de radiación dañina, ya que la exposición a esta radiación provoca cáncer de piel en los seres humanos. En general, para proteger la piel, se añaden a las formulaciones cosméticas materiales que tienen propiedades de bloqueo de UV. Para la protección de la piel de la radiación UV-A, las nanopartículas de ZnO constituyen un material bloqueador UV efectivo en comparación con el TiO<sub>2</sub>. En general, las nanopartículas de ZnO absorben eficazmente la radiación UV-A y no la dispersa, pero el TiO<sub>2</sub> generalmente dispersa estas longitudes de onda. Aunque la absorción de radiación UV-A del ZnO es buena en comparación con TiO<sub>2</sub>, su actividad fotocatalítica dificulta su posible aplicación en formulaciones cosméticas. Además, debido a esta alta actividad, se generan especies reactivas de oxígeno, que pueden oxidar los ingredientes que intervienen en la formulación cosmética (Vaseem et al., 2009, p. 33).

Además de ser más atractivos desde el punto de vista estético, los nanopolvos reflectantes más modernos brindan un mayor espectro de protección contra la luz UV. Generalmente las partículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO tienen un tamaño que supera los 200 nm y dispersan todas las longitudes de onda del espectro visible dando lugar al color blanco. Los nanopolvos son transparentes porque el diámetro de las nanopartículas es menor que la longitud de onda de la luz visible. Las antiguas cremas solares por otra parte dispersan la luz visible además de bloquear la luz ultravioleta, dando a la crema un color blanquecino (Sricharussin et al., 2011, p. 1038)

Las nanopartículas de ZnO ofrecen efectivas propiedades fotocatalíticas una vez que son iluminadas por la luz por lo que son empleadas para impartir propiedades de auto-limpieza y antibacteriana a los textiles. Los rendimientos funcionales en textiles requeridos por los consumidores incluyen actividad antibacteriana, protección UV, auto-limpieza y liberación de manchas. Los microbios como

bacterias, virus y hongos representan un cúmulo de peligros para el ser humano. El 90% de casos de cáncer de piel se pueden prevenir por medio de la protección ante el sol. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  a menudo aumentan el área superficial y presentan mayores propiedades de absorción en la región UV (Sivakumar et al., 2012, p. 285).

### **1.1.7. NANOPARTÍCULAS UTILIZADAS EN TEXTILES**

La aplicación de las nanopartículas a los materiales textiles ha sido objeto de varios estudios destinados a la producción de tejidos acabados con diferentes usos, lo que ha desembocado en el aumento vertiginoso de la utilización de la nanotecnología en la industria textil. Esto se debe principalmente a que los métodos convencionales utilizados para impartir diferentes propiedades a los tejidos a menudo no conducen a efectos permanentes y los tejidos eventualmente perderán sus funciones después del lavado o del uso. Las nanopartículas pueden proporcionar alta durabilidad para las telas tratadas con respecto a los materiales convencionales debido a que poseen una gran área superficial y una elevada energía a nivel superficial que garantiza una mejor afinidad por las telas y conduce a un aumento de la durabilidad de las funciones textiles (Becheri, Dürr, Lo Nostro y Baglioni, 2008, p. 680).

El revestimiento de la superficie de los textiles con partículas de tamaño nanométrico de óxidos de metal ha ganado más importancia en la actualidad debido a sus ventajas específicas. Propiedades multi-funcionales como el bloqueo de los rayos UV, anti-bacteriano, desprendimiento de la suciedad y de auto-limpieza se consiguen mediante recubrimiento nano. Dentro de las nanopartículas metálicas, destacan los estudios que se han realizado para el  $\text{TiO}_2$  como material de recubrimiento y varias formas de  $\text{ZnO}$  se han sintetizado y aplicado en tejidos de algodón (Sricharusin, 2011, p. 1037).

Se ha podido comprobar que el rendimiento característico de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  como absorbentes de UV se puede transferir de manera eficiente a los materiales textiles a través de la aplicación de las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  en la

superficie de los tejidos de algodón y lana (Becheri et al., 2008, p. 679). En la Tabla 1.1 se muestra una referencia comparativa entre distintos materiales nanoestructurados y sus características al ser aplicados en textiles.

**Tabla 1.1.** Características de materiales inorgánicos nano-estructurados aplicados en textiles

<b>Material inorgánico nano-estructurado</b>	<b>Características</b>
Dióxido de titanio y modificado orgánica o inorgánicamente	Antibacterial, foto catalizador, auto-limpieza, protección UV, purificador de agua y de aire, degradación del color, sensor de gas, celdas solares, hidrofílico, super hidrofóbico, co-catalizador para la reticulación de algodón, foto estabilización de lana
Plata	Antimicrobiano, desinfectante, conductor eléctrico, protección UV, anti fúngico
Óxido de Zinc	Antibacterial, protección UV, super hidrofóbico, fotocatalizador
Cobre	Antibacterial, protección UV, conductor eléctrico
Arcillas	Antibacterial, retardante de llama, absorbente UV
Oro	Antibacterial, anti fúngico, conductor eléctrico
Galio	Antibacterial
Nanotubos de carbón (CNT por sus siglas en inglés)	Antimicrobiano, conductor eléctrico, retardante de llama, antiestático, absorbente químico

(Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 10)

Se conoce que los compuestos de  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  de tamaño nano fueron más eficientes en la absorción y la dispersión de la radiación UV que en su tamaño convencional y son por lo tanto más capaces de bloquear los rayos UV. Esto se debe al hecho de que nanopartículas tienen un área superficial mayor por unidad de masa y volumen que los materiales convencionales, lo que lleva a la efectividad del bloqueo de la radiación UV (Sivakumar et al., 2012, p. 285). Por ejemplo en el estudio realizado por Sricharusin (2011), las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  de forma esférica y de multipétalos, que presentarían la mayor área superficial,

mostraron como revestimiento de las telas, excelentes propiedades de bloqueo UV (pp. 1037-1040).

## **1.2. TEJIDOS DE ALGODÓN**

### **1.2.1. MODIFICACIÓN DE LOS MATERIALES TEXTILES**

A nivel de la industria textil, la degradación de los productos textiles constituye uno de los mayores retos con los que se debe lidiar. Las formulaciones químicas textiles por lo general suelen ser susceptibles a sufrir, entre otras cosas, una degradación microbiana, que puede alterar sus propiedades y producir efectos indeseados, como mal olor, ranciedad o decoloración y, muy probablemente, el deterioro de las fibras y los tejidos. Las sustancias presentes en los textiles, y las condiciones a las cuales se los someten, tales como humedad o exposición al ambiente, pueden favorecer aún más, la proliferación de microorganismos. Por estos motivos muchas veces se hace necesaria la modificación de los materiales textiles, para mejorar sus propiedades y contrarrestar los efectos indeseados mencionados (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 11).

La modificación de los productos textiles a través de la incorporación de nanocompuestos poliméricos, así como también la modificación superficial de los materiales textiles con materiales nanoestructurados metálicos e inorgánicos se han desarrollado debido a las propiedades únicas que presentan estas estructuras. Varias técnicas como la de combinaciones en estado fundido de nanocompuestos con el polvo de polímero utilizando diferentes métodos de mezcla, tienen una potencialidad extraordinaria para la producción en masa. También constituyen procesos de alta calidad, cuidadosos del medio ambiente y métodos fácilmente ajustables para la modificación industrial. Sin embargo, se limitan a las fibras sintéticas y a partículas situadas en la parte central de los filamentos no incorporados en el rendimiento antibacteriano (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 11).



Issa et al. (2013) plantearon que existen dos rutas generales para impregnar las nanopartículas de ZnO sobre las fibras de algodón. La primera ruta es la que los nanocristales preparados de ZnO, se revisten sobre fibras de algodón simplemente por un proceso de curación y la segunda, que consiste en utilizar la radiación ultrasónica como un método eficaz para la deposición de nanomateriales sobre la superficie de fibras de algodón y otros sustratos. En su investigación, las nanopartículas de ZnO se impregnaron y depositaron sobre las fibras de algodón naturales por irradiación de vibraciones ultrasónicas (p. 3971).

La técnica pad-dry-cure es la técnica convencional para la aplicación de productos de acabado para tejidos de algodón. Es una técnica simple y fácil. La tela se sumerge, por 5-10 minutos en la solución acuosa de tratamiento que contiene el acabado de planchado duradero, catalizador de curado, suavizante, agente humectante y agua. A continuación, la tela es acolchada través de rodillos de presión para brindar una determinada captación de humedad reportada como porcentaje del peso de la tela (%o.w.f). Después de eso, el tejido se seca y se cura por un tiempo determinado a una temperatura específica. Los resultados de la técnica de pad-dry-cure son tejidos acabados con buen ángulo de recuperación a la arruga y valoraciones de planchado duradero, pero con altas pérdidas en la tracción y resistencia al desgarro y resistencia a la abrasión (Wakelyn, Bertoniere, French y Thibodeaux, 2007, p. 131).

Existen dos vías generales principales, entre otras, para impregnar partículas de nano ZnO sobre la fibra de algodón. La primera ruta es la cual los nanocristales de ZnO preparados se aplican sobre las fibras de algodón simplemente por el proceso de curación. La segunda ruta consiste en utilizar la irradiación ultrasónica como un método eficaz para la deposición de materiales nano sobre la superficie de las fibras de algodón y otros sustratos (Issa et al., 2013, p. 3970).

La evaluación de la actividad antibacteriana de tejidos acabados, por su parte, debe realizarse con minuciosidad y tomando en cuenta condiciones como la disponibilidad de materiales y los objetivos que se pretenden cumplir. Así también se vuelve necesario a veces escoger una técnica que pueda mostrar los

resultados más apreciables, o cambiar de técnica en el camino de ser el caso. Rajendran, Balakumar, Mohammed, Jayakumar, Vaideki y Rajesh (2010), evalúan la actividad antibacteriana de los tejidos acabados cualitativamente mediante difusión en agar y el método racha paralelo (paralelo consecutivo), y cuantitativamente mediante la prueba de reducción porcentual, utilizando los microorganismos de prueba *E. coli* y *S. aureus* en este caso (p.202-205).

### **1.2.2. TEJIDOS DE ALGODÓN CON NANOPARTÍCULAS**

El algodón es considerado como el "rey" de las fibras dado que la mayoría de la ropa fabricada en el mundo es hecha de algodón. Esta fibra tiene muy buena resistencia, y se considera que proporciona confortables tejidos debido a la buena absorción de la humedad de la fibra y a sus propiedades de absorción o drenaje (Yafa, 2006, p. 72). Dado que las fibras de algodón tienen una amplia aplicabilidad (elaboración de prendas de vestir, elaboración de implementos médicos, fabricación de vestimenta de protección, etc.), hacen que el tejido de algodón sea un excelente candidato como sustrato textil para el desarrollo de tejidos funcionales con mejoras notables en propiedades como antimicrobiana o de protección UV (Becheri et al., 2008, p. 680).

La evolución en el área de tejidos funcionales a través del empleo de nanopartículas y nanomateriales depende de la adhesión de las mismas al sustrato textil. Esta depende de la naturaleza de las nanopartículas, la naturaleza del textil y las diferentes interacciones que se presenten en la interfase adhesivo/adherente (Molina, Esquena y Erra, 2010, p. 9). Estas interacciones pueden ser: a) físico químicas, las cuales dependen de la energía libre de cada sustrato y b) mecánicas, que se forman a partir del entrelazamiento de las cadenas poliméricas que causan la formación de enlaces covalente entre el sustrato textil y las nanopartículas utilizadas. La adhesión total por tanto va a depender de la contribución de estas dos interacciones (Vílchez, 2014, pp. 29-30).

Dentro de la ingeniería textil la nanotecnología podría ser utilizada en varias áreas para dar a los tejidos diferentes tipos de acabados tales como los teñidos, para

dar suavidad a la superficie, en los colorantes utilizados para hacer los estampados, etc. La ropa elaborada con productos nanotecnológicos se suele denominar como inteligente o textil nanotecnológico, lo que aplica también para cualquier otro accesorio de moda. Algunos de estos productos poseen algún tipo de fórmula elaborada con nanopartículas que generan algún tipo de reacción, que puede ser biológica dentro del organismo o física en el propio tejido (Issa et al., 2013, p. 3969).

El recubrimiento de nanopartículas puede afectar a varias propiedades de la tela como la capacidad de teñido, resistencia a la tracción, resistencia a la rotura, la rigidez a la flexión, permeabilidad al aire (confort) y la fricción de la tela, factores estos que desempeñan un papel crucial en la industria textil. Los tejidos de algodón tratados con ZnO bulk o con nano-ZnO muestran diferentes propiedades físicas y mecánicas. Esto refleja las propiedades mejoradas de las partículas de tamaño nanométrico con respecto a los materiales convencionales (Becheri et al., 2008, p. 680).

Los materiales textiles pueden proporcionar un sustrato adecuado para el crecimiento de los microorganismos especialmente a ciertas condiciones apropiadas de humedad y temperatura en contacto con el cuerpo humano. Recientemente, el aumento de la preocupación pública sobre la higiene ha estado conduciendo muchas investigaciones para la modificación antimicrobiana de textiles. Sin embargo, el uso de muchos agentes antimicrobianos se ha evitado debido a sus posibles efectos nocivos o tóxicos. La aplicación de nanopartículas inorgánicas y sus nanocompuestos podría avizorarse como una buena alternativa y en consecuencia, pueden abrir una nueva oportunidad para la modificación antimicrobiana y multi-funcional de los textiles (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 6).

Hay una creciente tendencia hacia el uso de tejidos antibacterianos en la forma de ropa o paños médicos, en prendas de protección y en colchas, con el objetivo de que permitan minimizar la posibilidad de infecciones intrahospitalarias por ejemplo. Los agentes antimicrobianos empleados previenen principalmente tres efectos indeseables en textiles: a) fenómenos de degradación como coloración,

tinción y deterioro de las fibras; b) olor desagradable y c) aumento del potencial de riesgo para la salud (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 6).

Las fibras y polímeros convencionales no sólo que no muestran ninguna resistencia contra los microorganismos y los materiales generados por su metabolismo, sino también son más comúnmente propensas a la acumulación, multiplicación y proliferación de microorganismos en su entorno (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 6). Los textiles recubiertos con nanopartículas de AgO se han vuelto bastante comunes; entretanto que las nanopartículas de ZnO presentan una actividad muy eficiente en impartir un efecto antibacteriano a la tela. Un aspecto importante respecto del uso de esta sustancia es que cumplen con el requisito de no ser tóxicas para las células humanas. A pesar de que el mecanismo de acción no se ha podido determinar con total precisión, se presume el papel preponderante que tendrían las especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas en la superficie de las partículas, frente a otros fenómenos asociados como los procesos de liberación de los iones de ZnO y los efectos de la posible formación de  $H_2O_2$  (Issa et al., 2013, p. 3970).

Varios factores tales como una temperatura y humedad adecuadas, la presencia de polvo, tierra, alimentos derramados y manchas de bebidas; células muertas, sudor y las secreciones de grasa de la piel, así como también los materiales de acabado de las superficies textiles pueden hacer de estos textiles cultivos de enriquecimiento óptimos para una rápida multiplicación de microorganismos. En cuanto a la mejora rápida del nivel de vida higiénica, es necesario controlar los terribles efectos antes mencionados, por esto, muchas investigaciones se han centrado en la modificación antibacteriana de textiles (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 6). Se ha determinado por ejemplo que una tela tratada con nano-TiO<sub>2</sub> podía proporcionar una protección eficaz contra las bacterias, debido a la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>. El nano-ZnO también proporciona una eficaz propiedad fotocatalítica e imparte actividad antibacteriana para los materiales textiles (Sricharussin et al., 2011, p. 1037).

Perelshtein et al. (2009) por ejemplo realizó una deposición de las nanopartículas de ZnO en la superficie de los tejidos de algodón utilizando irradiación ultrasónica, obteniendo como resultado una distribución homogénea de los nanocristales de ZnO. Las nanopartículas de ZnO en la superficie de las telas de algodón, de gramaje 70 g/m<sup>2</sup>, llegaron a tener de esta manera un tamaño mínimo de 30 nm, que fue creciendo de acuerdo al aumento de la concentración del precursor utilizado, que a su vez está relacionado con el aumento del contenido de ZnO en las telas (p. 362).

Las nanopartículas que se obtienen por el método de Pechini pueden ser convenientemente adheridas a tejidos de algodón a la vez que constituyen una alternativa válida para una producción a escala industrial con múltiples aplicaciones, entre ellas la textil. Esto se debe a que los métodos utilizados para obtener nanopartículas de ZnO que se adhieren a textiles usan nanopartículas con una forma aproximadamente esférica y dentro de un rango de tamaños muy estrecho, lo cual se cumple para las nanopartículas obtenidas por el método de Pechini (Becheri et al., 2008, p. 681).

Adicionalmente a las propiedades antimicrobianas, las nanoestructuras son capaces de potenciar las propiedades físicas de los textiles convencionales, en áreas tales como la repelencia al agua, la resistencia al ensuciamiento, anti-estática, propiedades de anti-infrarrojo y retardante de llama, capacidad de teñido, la solidez del color y resistencia de los materiales textiles (Yadav et al., 2006, p. 641). Se ha comprobado la ventaja de las nanopartículas frente a otras formas como los nanotubos en cuanto a su actividad antimicrobiana. La contaminación microbiana / biológica de productos consumibles es un tema relevante en una amplia gama de aplicaciones que incluyen a los equipos hospitalarios. Las nanopartículas de ZnO, juntamente con las nanopartículas de CuO han sido incorporadas en tapices de paredes de hospitales como agentes antimicrobianos (Peverari et al., 2005, pp. 59-60).

### 1.2.3. PROTECCIÓN UV DE TEJIDOS DE ALGODÓN

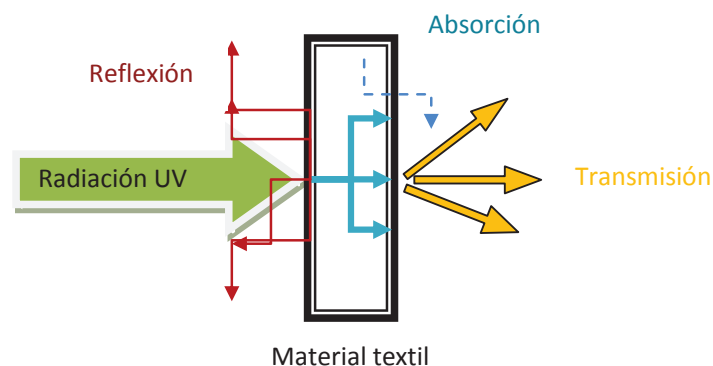
El sol es la fuente natural más importante que emite radiación ultravioleta y la luz solar representa la energía responsable de la vida en la tierra. Su espectro a nivel del mar abarca la región comprendida entre 280 a 3000 nm. A la radiación no visible en el rango de longitud de onda de 100 a 400 nm se la denomina radiación ultravioleta, UVR. De acuerdo con la CIE (Commission International de l'Eclairage) esta radiación se divide en UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) y UVC (100-280 nm) (McKinlay y Diffey, 1987; Norma AS/NZ 4399:1996). Sin embargo, algunos autores difieren en estos rangos, por ejemplo usualmente también se dice que van respectivamente, entre 320 nm y 400 nm, entre 290 nm y 320 nm, y entre 100 nm y 290 nm (Sivakumar et al., 2012, p. 285).

De entre estos 3 tipos de radiación descritas, la radiación UVC no llega a la superficie terrestre debido a que es completamente absorbida por el oxígeno y el ozono de la atmósfera. La radiación UVB es parcialmente absorbida por la capa de ozono y la radiación UVA casi no es absorbida por la capa de ozono; ambas llegan a la superficie de la tierra y causan una serie de problemas de salud, sobre todo cáncer de la piel, quemaduras de sol, foto-envejecimiento, el acné, foto-reacción tóxica a drogas, enrojecimiento de la piel, daño ocular y daño al ADN. De esta manera, se puede decir que cuanto mayor sea la longitud de onda, el efecto de la radiación será más perjudicial (Sivakumar et al., 2012, p. 285)

Se ha podido demostrar que la intensidad de la radiación ultravioleta que alcanza la superficie de la tierra es mucho mayor hoy que hace unos años atrás. Esto significa que en las mismas horas de exposición al sol, la piel humana recibe hoy en día mucha más radiación. Así también, está demostrado que el aumento de la radiación ultravioleta que llega a la tierra está relacionado con la disminución de la capa de ozono, ya que el ozono es un absorbente muy efectivo de este tipo de radiación sobretodo en la zona denominada como UVB (Tenkate, 1998, p.9). Una exposición prolongada a dosis de sol considerables incrementa el riesgo de daño permanente a la piel debido al efecto de la radiación ultravioleta. Este es el único factor en el que se ha llegado a demostrar una relación directa con el cáncer de

piel, además de estar relacionado con otros problemas para la salud como cataratas, eritemas, envejecimiento prematuro de la piel, etc. (Tenkate, 1998, p.10).

Los profesionales de dermatología aconsejan protegerse de la recepción de cantidades excesivas de luz ultravioleta, lo cual puede realizarse de varias formas, por ejemplo con el uso de cremas solares, gorras, etc. Además, para varias organizaciones, entre ellas la OMS, entre las medidas propuestas para reducir los riesgos correspondientes, se recomienda el uso de prendas con un factor de protección elevado, que cubran adecuadamente al cuerpo y que no se adhieran al mismo. Sin embargo, en este punto surge la interrogante de si los tejidos que se usan de manera común verdaderamente brindan una adecuada protección que pueda llegar a ser suficiente (United States Environmental Protection Agency, 1999). En la Figura 1.3 se esquematizan los fenómenos físicos que ocurren en un tejido al incidir radiación UV.



**Figura 1.3.** Reflexión, absorción y transmisión de radiación ultravioleta al incidir sobre un tejido.

Cuando un rayo de luz incide sobre una muestra textil, una parte de la radiación es absorbida por el material, otra parte es reflejada y el resto lo atraviesa y se transmite. El porcentaje de energía que se transmite con respecto a la energía que se hace incidir va a ser diferente para cada longitud de onda. Dentro de la transmisión se tienen dos diferentes tipos para la radiación ultravioleta a) la transmisión directa que pasa llanamente a través de los poros del tejido y b) la parte difusa, cuya distribución espectral puede verse alterada por parámetros

propios del tejido como el color, tipo de fibra, espesor del tejido, la presencia de productos específicos de acabado, la porosidad, entre otros (Curiskis y Pailthorpe, 1996, p.15).

El espectro de transmitancia difusa corresponde a la representación del porcentaje de radiación UV que se haya transmitido en función de la longitud de onda, que en este caso iría desde los 290 hasta los 400 nm. Este se puede medir directamente bien sea a través de un espectrofotómetro adaptado adecuadamente o también se puede utilizar un equipo conocido como analizador de transmitancia UV que ha sido diseñado específicamente para este fin (Curiskis y Pailthorpe, 1996, p.16). La transmitancia UVR de un tejido dado a través del mismo estará definida por la media aritmética de las transmitancias en las longitudes de onda del espectro UV, es decir, aquellas comprendidas entre 290 y 400 nm, tomadas respectivamente en incrementos de 5 nm (Becheri et al., 2008, p. 681).

$$UVR_{AV} = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} T_{\lambda}}{23} \quad [1.1]$$

En la ecuación anterior  $T_{\lambda}$  representa la transmitancia espectral a la longitud de onda  $\lambda$ . Como ya se mencionó anteriormente, existe una marcada diferencia entre el efecto que tienen los distintos tipos de radiación, por lo que resulta a veces útil expresar a través de un parámetro la cuantificación de la cantidad de radiación de uno u otro tipo que atraviese el tejido. Para lograr esto se pueden definir transmitancias UVA y UVB de manera análoga como las medias aritméticas de las transmitancias en sus respectivas longitudes de onda (Becheri et al., 2008, p. 681).

El factor de protección solar puede definirse como el grado de protección que un elemento determinado proporciona frente a los efectos hostiles de la luz solar. Está dado por la relación entre el tiempo umbral para causar un eritema mientras está presente el elemento de protección y el tiempo umbral para causar el mismo efecto cuando no se cuenta con ningún tipo de protección. Se dice que si una



persona puede permanecer 5 minutos expuesta al sol hasta que su piel se enrojezca, al utilizar una crema o, si fuera del caso un tejido, con un factor de protección de 30 podría permanecer 150 minutos en exposición hasta que se produzca dicho enrojecimiento (Riva, 1999, p. 75). Este factor de protección solar se puede determinar ya sea mediante técnicas *in vivo* o también con las denominadas como *in vitro*. La segunda es la técnica más comúnmente recurrida en el sector textil y prácticamente consiste en irradiar una muestra con radiación UV para posteriormente medir la cantidad de dicha radiación que se transmitió a través del tejido (Tenkate, 1998, p.10).

El Factor de Protección Ultravioleta UPF de un tejido constituye una medida cuantitativa de la efectividad con la que dicho tejido puede brindar una protección a la piel humana contra la radiación UV. Se considera como el parámetro fundamental para expresar la protección que brinda una muestra de dicho tejido. El UPF se calcula con la siguiente fórmula (Becheri et al., 2008, p. 681):

$$UPF_I = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad [1.2]$$

En esta ecuación, el factor  $\varepsilon(\lambda)$  es conocido como el coeficiente de acción eritemática, y es utilizado para expresar la acción de la radiación UV sobre la piel como una cantidad ponderada de acuerdo a su efecto eritemal; es decir, la capacidad de producir un eritema o enrojecimiento. De esta manera se brinda una mayor importancia o peso a la radiación UV más perjudicial y menos importancia a la benigna (Madronich y Flocke, 1997, p. 32). Los valores del coeficiente de acción eritemática  $\varepsilon(\lambda)$  utilizados han sido descritos por Madronich y Flocke et al. (1997):

$$\begin{aligned} \text{Para } \lambda < 298nm & \varepsilon(\lambda) = 1 \\ \text{Para } 298nm \leq \lambda < 328nm & \rightarrow \varepsilon(\lambda) = 10^{0,094 \times (298 - \lambda)} \\ \text{Para } 328nm \leq \lambda < 400nm & \rightarrow \varepsilon(\lambda) = 10^{0,094 \times (298 - \lambda)} \\ \text{Para } \lambda > 400nm & \rightarrow \varepsilon(\lambda) = 1 \end{aligned}$$

El factor  $S(\lambda)$ , conocido también como irradiancia espectral solar, se incluye en la ecuación del cálculo del UPF para establecer la cantidad de energía de la radiación UV proporcional que llegará a la superficie de la tierra dado en función de la longitud de onda. Esta cantidad de radiación dependerá de varios factores como la latitud, la altitud, el estado de la capa de ozono, la época del año, la hora del día y las condiciones ambientales (Becheri et al., 2008, p. 681).

Entre los valores orientativos de UPF que se manejan se considera que un tejido brinda una protección buena protección UV si dicho valor está comprendido entre 15 y 25; muy buena protección si este valor se encuentra entre 25 y 40; y una excelente protección si este valor es superior a 40 (Algaba, 2004, p. 76). El bloqueo UV de un tejido depende de un gran número de factores, tales como: el contenido de fibra, la estructura o el patrón del tejido, la porosidad, el contenido de humedad, la concentración de colorante, los procesos de acabado o la presencia de aditivos. La protección solar de los tejidos puede ser aumentada de muchas maneras, incluyendo el uso de nanopartículas adheridas de ZnO (Sricharussin et al., 2011, p. 1039).

Varias investigaciones e información bibliográfica han destacado que la estructura de los tejidos constituye el factor más influyente dentro de la protección del tejido contra la radiación ultravioleta. Esto se debe a que dicha estructura determinará la mayor o menor apertura del tejido, que a su vez permitirá físicamente en menor o mayor grado el paso de la radiación ultravioleta. Dentro de la estructura, la porosidad que presenten los tejidos constituye el factor con mayor influencia tiene sobre la protección UV, teniendo una mayor importancia aún que el tipo de fibra o el espesor de la misma (Reinert, Fuso, Hilfiker y Shmidt, 1997, p.38).

#### **1.2.4. RESISTENCIA AL LAVADO DE LOS MATERIALES TEXTILES**

La resistencia al lavado es un requisito particular para la industria textil y está fuertemente correlacionada con la adherencia de las nanopartículas a las fibras. A fin de aumentar la resistencia al lavado, las nanopartículas pueden ser aplicadas por inmersión de los tejidos en una solución que contiene un aglutinante

específico. La resistencia al lavado se puede mejorar adicionalmente con la formación de enlaces covalentes entre las nanopartículas y la superficie de los tejidos. En estos casos las excelentes propiedades de bloqueo UV todavía se mantienen después de sucesivos lavados domésticos (Becheri et al., 2008, p. 680).

La modificación convencional de la superficie de textiles con nanopartículas inorgánicas no es permanente, especialmente contra el lavado. La mayoría de los métodos presentados para la estabilización de materiales nanoestructurados inorgánicos en las superficies textiles necesitan varias medidas preparatorias incluyendo funcionalización, neutralización, lavado, secado, curado, el tratamiento final y otros procesamientos. Estos procesamientos son costosos y consumen mucho tiempo para la fabricación a gran escala y/o son peligrosos para el medio ambiente debido a la aplicación de muchas sustancias químicas o disolventes orgánicos. La mayoría de ellos causan una reducción en las propiedades de resistencia a la tracción, suavidad, resistencia al desgaste, el aspecto y otras propiedades prácticas de los materiales textiles, inclusive el cambio de color (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 12).

Como ejemplo, un método tal como la irradiación de superficies textiles con luz UV se ha utilizado para generar algunos grupos radicales sobre la superficie para que se puedan unir con las nanopartículas. La irradiación con luz UV también se ha aplicado para reducir las sales metálicas a nanopartículas en matrices poliméricas. Dejando de lado las desventajas económicas tales como ser costoso y consumir mucho tiempo en el proceso, los residuos de radicales libres que pueden migrar a la superficie durante el uso en la ropa, conducen a algunos riesgos de salud para las personas. La aplicación de aglutinante acrílico para la fijación de partículas del nanocompuesto ZnO/almidón en los tejidos de algodón reduce la comodidad de la tela (confort) y disminuye la resistencia a la abrasión (Dastjerdi y Montazer, 2010, p. 12).

Rajendran et al. (2010) realizan pruebas de durabilidad al lavado de los tejidos acabados, impregnados con nanopartículas de ZnO utilizando un jabón neutro a

40 °C (+/- 2°C) durante 30 minutos, manteniendo los materiales: relación de licor de 1:50, seguido de un enjuague, lavado y secado. Después de secar los tejidos de ensayo y el de control se evalúa la actividad antimicrobiana por los métodos descritos anteriormente. De esta manera se llega a demostrar a través de los resultados que el tejido acabado demostró actividad antibacteriana significativa frente a *S. aureus* tanto en pruebas cualitativas como cuantitativas. Conforme más lavados sucesivos se dan, va desapareciendo la actividad antimicrobiana. El estudio de la durabilidad del lavado de las telas tratadas en este caso comprobó una resistencia de hasta 25 ciclos de lavado (p. 208).

### **1.2.5. LA INDUSTRIA MUNDIAL TEXTIL Y LA NANOTECNOLOGÍA**

La industria manufacturera textil global usa la conversión de la fibra en hilo, que se desarrolla a continuación hasta lograr conseguir el tejido y posteriormente el material textil. Los textiles se utilizan para hacer la ropa por el hilado, el acabo y la coloración de la tela, y para hacer otros productos como colchones, alfombras, cortinas y fibra de vidrio para espejos y ventanas. De acuerdo con la Organización Mundial de Comercio, las exportaciones de textiles en todo el mundo generan más de \$ 200 mil millones anuales. Los fabricantes y productores de productos textiles se están diversificando para satisfacer la demanda multifacética de ropa. La vestimenta es cada vez más especializada con diferentes exigencias para hombres, mujeres, ropa de niños y deportiva. Aunque la mayoría de la producción textil tradicionalmente involucraba los procesos realizados a mano, un creciente grado de automatización y la innovación tecnológica ha dado lugar a una mayor producción textil y a una mayor velocidad de producción. La contribución de la tecnología de punta para la industria ha permitido poder incorporar a los materiales textiles en las industrias médicas y de aviación, siendo utilizados en la producción de dilatadores cardíacos, chalecos antibalas y aviones (Pearson, L., 2015).

Con respecto a la producción mundial de fibras textiles convencionales, se ha podido notar su crecimiento a lo largo de los últimos tiempos. Así por ejemplo, para los años 1980 a 2000 el volumen físico de la producción mundial creció a

una tasa del 3% anual. Siendo del 2% entre los años 1980 a 1993 y de 4% para el tramo de 1993 a 2000; incremento que se puede explicar por la mayor producción de fibras artificiales que llegaron a representar el 48% de la producción total de fibras en 1980 ascendiendo al 61% en el año 2000. Para el año 2009, la producción de fibras naturales se mantuvo aunque más lentamente que la de fibras sintéticas (que creció en un 4%), cayendo y revirtiendo en la parte baja correspondiente al año 2008, consecuencia también de la crisis financiera mundial (Rodríguez, Lupín, Lacaze y González, 2011, p. 20).

Debido al carácter limitado que tiene la tierra como recurso natural, la competencia de su utilización frente a los cultivos destinados a la alimentación provoca un alza en el precio que tienen finalmente las fibras naturales. Consecutivamente, la industria textil fue sustituyendo la fibra natural por la sintética, que posee un buen rendimiento y es relativamente más barata. Además, la industria de las fibras sintéticas ha venido incorporando tecnologías más avanzadas, sobre todo en lo que concierne a las fibras artificiales que buscan tener propiedades similares al algodón. Ciertamente, las tendencias del consumo permiten en cierta forma explicar las tendencias de la producción mundial en cuanto a fibras. Durante el año 2008, en los países desarrollados el consumo *per cápita* de fibras tuvo una mayor contracción que en los países en desarrollo (8% frente al 5%). En Ecuador, Indonesia, Paraguay, Pakistán y Vietnam, se pudo notar un leve aumento en el consumo *per cápita* de fibras. La importancia relativa de las fibras sintéticas en el consumo total de fibras de los países en desarrollo aumentó pasando del 56% en el año 2000 al 65% en el año 2008; variando su consumo *per cápita* de casi 3 kg a alrededor de 5 kg (Rodríguez et al., 2011, p. 20).

Por su parte, para el lapso 2004-2008 los países desarrollados fueron los principales consumidores *per cápita* de algodón con 9 kg y 9,5 kg, respectivamente, aunque la tasa de crecimiento fue inferior a la consignada en otros períodos, el consumo *per cápita* de fibras sintéticas en estos países sufrió un leve descenso: de 12 kg a 10,6 kg, El consumo *per cápita* de algodón en dichos países se mantuvo casi invariable entre los años 2005 y 2008 (2,5 kg y 2,4

kg) mientras que el de fibras sintéticas creció de 3,60 en el 2005 a 4,6 en 2008 (Rodríguez et al., 2011, p. 20).

Para el período 2006-2008, en los países desarrollados, los mayores volúmenes físicos totales disponibles de fibras sintéticas y de algodón correspondieron a América del Norte; de fibra celulósica a Europa y de lana a Oceanía y otros países y a Europa. Para los países considerados en desarrollo, los países del Lejano Oriente registraron los los mayores volúmenes físicos en todas las fibras. Finalmente, el consumo mundial de fibras en el año 2010 aumentó aproximadamente 2 millones de toneladas con respecto al año 2007, teniendo un valor de 75 millones de toneladas (Rodríguez et al., 2011, p. 20).

La fibra natural número uno del mundo es el algodón, con 25 millones de toneladas producidas a nivel mundial en un total de 50 países. El algodón se siembra entre septiembre y noviembre, y se cosecha en la época de primavera. Las etapas de la producción del algodón comprenden su cultivo, cosecha, preparación, hilado, tejido y acabado. El desmotado del algodón implica la separación de las semillas de la fibra. Solo cerca de un tercio de los cultivos de algodón son utilizables como pelusa, o fibra de algodón desmotado. Alrededor de una cuarta parte del insecticida producido en el mundo se utiliza en el cultivo del algodón. Más de la mitad de los pesticidas producidos en la India se utilizan para tratar el 5% de la tierra utilizable para el algodón que dispone este país (Pearson, L., 2015).

De acuerdo a la evidencia a escala mundial por el incremento de su producción (cerca del 86%), el algodón orgánico es el cultivo orgánico no alimentario de mayor importancia; ha pasado de 14 millones de toneladas en el bienio 1980-1981 a 26 millones de toneladas en el bienio 2007-2008. Este cultivo ocupa 33 millones de hectáreas y representa aproximadamente el 35% de la demanda mundial de fibras, seguido por las ventas de orgánicos, y posteriormente por los cereales. Este aumento significativo de la producción se atribuye a los mayores rendimientos (reportándose según estimación de ICAC del año 2008 un 2,5% de

crecimiento promedio) y no a la expansión de las áreas sembradas (Rodríguez et al., 2011, p. 35).

A pesar de que la participación del algodón orgánico en el total del algodón producido es poco significativa, su tasa promedio de crecimiento del 185% durante los años 2007 a 2009, presentan una perspectiva interesantemente alentadora. En lo referente a la comercialización de productos realizados con algodón orgánico, solo en Estados Unidos se pasó de movilizar \$241 millones en el 2001 a movilizar \$1900 millones para el año 2007. Diversas compañías textiles empezaron a incorporar indumentaria confeccionadas con algodón orgánico, sustituyendo de esta manera una porción de sus prendas elaboradas con algodón convencional (Rodríguez et al., 2011, p. 39).

El mercado para la nanotecnología por su parte, en el área de textiles se estimó en un aproximado de 115 billones de dólares para el año 2012 (Clement et al., 2012, p. 280). Entre las empresas más importantes en nanotecnología, Nano-Tex®, con sede en Oakland, CA, utiliza la nanotecnología para transformar las estructuras moleculares de las fibras para producir telas que resistan las manchas, la humedad, los olores y la estática. De acuerdo a Nano-Tex, más de 80 fábricas textiles de todo el mundo utilizan los tratamientos de Nano-Tex en los productos vendidos por más de 100 marcas comerciales líderes de ropa de vestir e interiores. Nano-Tex declara que su tratamiento está unido de forma permanente a las fibras para mejorar la función de la prenda sin limitar su vida útil (Clement et al., 2012, p. 285). NanoHorizons Inc. en Bellefonte, PA, usa nanotecnología basada en nanopartículas de plata de tamaño menor a los 15 nm, incorporadas en sus telas. Declara que es capaz de unir químicamente de forma permanente las moléculas a la fibra, al plástico o a recubrimientos.

A pesar de que la información del mercado del consumo de antimicrobianos en textiles actualizada es escasa, se puede tener una idea del consumo actual a través de varias fuentes referidas indistintamente a biocidas, antimicrobianos como tal o ingredientes activos. También la información disponible proporciona una contribución valiosa para las estimaciones futuras acerca del uso de

antimicrobianos. Los compuestos orgánicos sintéticos dominan claramente los volúmenes antimicrobianos usados en el mercado de los textiles con un aproximado de 1300 a 1400 toneladas métricas contabilizadas en total para TCS, Si-QAC y ZnPT. Los compuestos a base de plata representan solamente una fracción menor de mercado, de 9 a 45 toneladas métricas. Una evaluación realista de textiles antimicrobianos debe considerar la variedad completa de sustancias antimicrobianas disponibles. Las estimaciones sobre el uso de nano-Ag deben especificar por ejemplo que forma de Ag se ha incluido ya que el rango de nano-Ag utilizado en textiles es muy amplio (de 1,2 a 40 toneladas métricas). La plata utilizada a nanoescala puede también incluir sales de plata, además de las partículas metálicas de plata como tales (Windler, Height y Nowack, 2013, p.64).

Se pronostica que la demanda mundial de tejidos con revestimientos tenga un aumento aproximado de 4% por año, hasta el año 2019. Esta será impulsada por el aumento esperado en la fabricación de productos tales como los asientos de los vehículos, airbags, muebles tapizados, ropa, zapatos y cinturones protectores, que se hacen frecuentemente de tejidos recubiertos. El aumento se beneficiará de las ventajas competitivas que los tejidos recubiertos tienen sobre materiales alternativos, tales como la durabilidad, la resistencia al agua, bajo costo y versatilidad de uso. Las innovaciones que están en progreso tendrán una ayuda adicional para su crecimiento, resultando en tejidos con recubrimientos que se verán y se sentirán más como sus materiales competidores como el cuero, el plástico o las láminas de caucho, y las telas sin recubrimiento, además de mejorarse la funcionalidad (Reportlinker, 2015).

#### **1.2.6. LA INDUSTRIA TEXTIL ECUATORIANA Y LA NANOTECNOLOGÍA**

Para el Ecuador, la diversificación en el sector textil ha permitido que se fabrique un sinnúmero de productos, siendo los hilados y los tejidos los principales en volumen de producción. Sin embargo, es cada vez mayor la fabricación de confecciones textiles, tanto las de prendas de vestir como de manufacturas para el hogar. El sector textil a su vez genera diversas plazas de empleo directo en el Ecuador, llegando a ser el segundo sector manufacturero que mayor mano de obra emplea.



Según estimaciones hechas por la Asociación de Industriales Textiles del Ecuador – AITE, cerca de 50000 personas trabajan directamente en compañías textiles, y más de 200000 lo hacen indirectamente (AITE, 2014, p.1).

Dado a que el desarrollo del sector textil está directamente relacionado con las exportaciones, esta industria debe invertir en la adquisición de maquinarias y en el desarrollo de tecnologías de producción innovadoras que permitan mejorar la competitividad frente a otros países y de esta manera posesionarse en mercados internacionales, incentivando a la producción local y generando fuentes de empleo (INEN, 2010, p.1).

Estudios realizados por la CEPAL en 2007 muestran la incursión de la región en estudios sobre nanofibras, nanocompuestos y el empleo de estructuras antimicrobianas para las fibras textiles; aunque estos avances resultan importantes en la disminución de tiempos de producción y en los costos de fabricación, no se han definido por completo los impactos que podrían causar estos proceso sobre la dinámica del medio ambiente. Por ello se requiere todavía del desarrollo de la política pública que involucre a diversos ministerios para contribuir a la sostenibilidad ambiental de esta industria (FLACSO-MIPRO, 2011, pp. 31-32).

En Ecuador, la implementación de nanotecnología en la industria textil no ha tenido un avance que permita su aplicación a nivel industrial con miras hacia su exportación, por lo que los trabajos investigativos desarrollados en esta área pueden constituirse en un aporte necesario e importante en el sentido en el que permita lograr la capacidad de producir textiles de calidad internacional. Esto posibilita a su vez que la industria nacional se mantenga a la vanguardia de las últimas tecnologías a nivel mundial y pueda llegar a ser realmente competitiva y así alcanzar un papel protagonista a nivel internacional (AITE, 2014, p.1).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

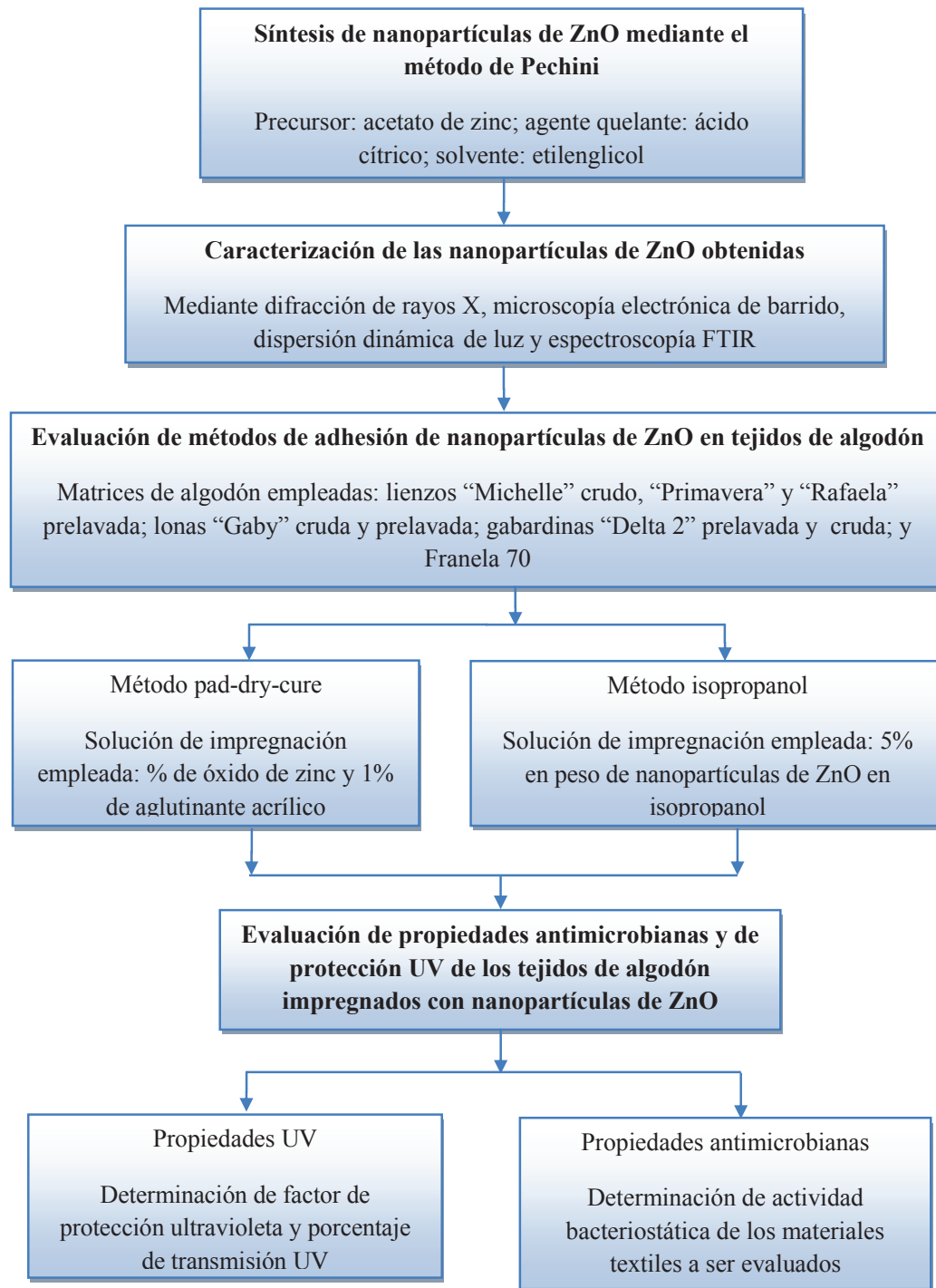
La nanotecnología representa un área clave en la convergencia tecnológica actual; su desarrollo creciente ha causado la modificación de técnicas y procesos de producción industrial, generando así un impacto en el desarrollo económico y social tanto en países industrializados como en países de otras regiones del mundo. En este trabajo se presentan diferentes alternativas tecnológicas que aprovechan las ventajas del uso de nanomateriales en la industria textil, generando fibras con propiedades mejoradas y por tanto con mayores campos de aplicabilidad.

El proceso experimental comenzó con la síntesis de las nanopartículas de ZnO mediante el método de Pechini. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, dispersión dinámica de luz y espectroscopía FTIR con el fin de determinar la composición química, morfología, tamaño de partícula y analogía respecto al espectro de ZnO comercial de las nanopartículas sintetizadas.

Posteriormente se realizó una evaluación de la adhesión de las nanopartículas de ZnO obtenidas a cuatro tipos de algodón de diferentes gramajes y tipos de ligamento. Se establecieron dos métodos de adhesión diferentes cuya efectividad fue establecida mediante una constatación visual a través de análisis por microscopía electrónica de barrido. La valoración de la durabilidad de la adhesión se realizó mediante pruebas de durabilidad al lavado del tejido impregnado obtenido.

Para la evaluación de las propiedades UV de los tejidos adheridos con nanopartículas de ZnO se realizó mediante espectroscopía de absorción, comparando los perfiles UV de tejidos no tratados con los espectros de los tejidos con nanopartículas. Para evaluar las propiedades antimicrobianas de los tejidos impregnados se comparó el crecimiento de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas en tejidos de control y los tejidos impregnados con las nanopartículas sintetizadas. En la Figura 2.1 se esquematiza el diagrama de flujo del proceso

experimental implementado para la síntesis, adhesión y evaluación de aplicabilidad de nanopartículas de ZnO en diferentes textiles de algodón.



**Figura 2.1.** Esquema propuesto para la síntesis, adhesión y evaluación de aplicabilidad de nanopartículas de ZnO en diferentes textiles de algodón

## **2.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC POR EL MÉTODO DE PECHINI A DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN**

Se sintetizaron las nanopartículas de ZnO mediante el método de Pechini. Para ello se utilizaron: acetato de zinc dihidratado como precursor, ácido cítrico como agente quelante, los cuales dieron paso a la formación del quelato metálico. Se utilizó etilenglicol como solvente, en una relación molar metal/ácido cítrico/etilenglicol igual a 1/4/16. La regulación del pH de la solución formada hasta alcanzar la neutralidad ( $\text{pH} = 7$ ) se realizó utilizando hidróxido de amonio (Guerrero et al., 2013, p. 75).

El proceso de síntesis inició con la mezcla del ácido cítrico y etilenglicol a una temperatura de 70 °C y agitación constante, de acuerdo a las condiciones sugeridas por Guerrero et al. (2013). Se añadió una solución saturada del precursor metálico, considerada como tal al dejar de disolverse el precursor en agua destilada, y se dejó reaccionar por 20 minutos a la misma temperatura. Para ajustar el pH a 7,5 se adicionó de forma continua una solución de hidróxido de amonio. Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta 110 °C y se mantuvo por 5 horas con el mismo ajuste del pH (p. 76), para que a continuación la resina polimérica formada sea sometida a los procesos térmicos que se describen a continuación.

El proceso de precalcinación inició desde temperatura ambiente y con una tasa de calentamiento igual a 2°C/min hasta alcanzar los 300°C. Esta temperatura se mantuvo durante 3 horas. Transcurrido este periodo, se disminuyó la temperatura hasta 50°C, con una tasa nominal de enfriamiento de 10°C/min. A continuación, se calcinó, elevando la temperatura a una tasa de calentamiento de 2°C/min hasta llegar a la temperatura de calcinación, que tuvo valores de 600°, 700° y 800°C y para tiempos de 3 y 6 h para cada caso, de acuerdo con Barros et al., 2006, p. 1350; Kwon et al., 2002, p. 148 y Peverari et al., 2005, p. 62. Finalmente, se disminuyó la temperatura a una tasa nominal de 10°C/min hasta temperatura

ambiente. Al trabajar con estas temperaturas y estos tiempos se pretendió conseguir dar paso al colapso de la reticulación polimérica resultando el polvo del óxido metálico.

Se realizaron un total de 12 síntesis de acuerdo al diseño factorial de la experimentación y contando con sus respectivas paralelas en las cuales se probaron 3 temperaturas diferentes: 600, 700 y 800°C y 2 diferentes tiempos de calcinación que fueron 3 h y 6 h. Se utilizó una codificación para los ensayos de síntesis relacionándolos con sus respectivas condiciones de procesamiento de la siguiente manera: síntesis realizada con una calcinación a 600°C y 3 h:  $S_{600^{\circ}, 3h}$ .

Adicionalmente se realizaron ensayos con las tres temperaturas de calcinación usadas, fijando ahora un tiempo de precalcinación de 6 h una vez que se alcanzaron los 300°C. Esto con el objeto de determinar si este parámetro tenía influencia en las características de las nanopartículas obtenidas. Para estos casos se utilizó la misma codificación anterior, antecediendo un prefijo que representa las 6 horas de precalcinación, de la siguiente manera: síntesis realizada con un precalcinación de 6 horas y una calcinación a 600°C y 3 h y:  $S_{6h, 600^{\circ}, 3h}$ .

Se determinaron las mejores condiciones de temperatura y tiempo de calcinación de acuerdo al menor tamaño de partícula obtenido y a la mayor concentración de ZnO presente en los productos obtenidos de las síntesis. Se usó una bandeja cerámica de las mayores proporciones posibles de acuerdo al tamaño de la mufla disponible. Esta bandeja permitiría exponer una mayor área de la solución obtenida de la síntesis al ambiente convectivo para su posterior calcinación. También se podría obtener un mayor peso de nanopartículas por cada síntesis, debido a la posibilidad de aumentar la cantidad de reactivos utilizados.

Se utilizó una balanza analítica Shimadzu AUX 220 de capacidad 220 g y apreciación 0,001 g para el pesaje de los reactivos utilizados. Además se empleó un termómetro con capacidad máxima de 180°C, para monitorear la temperatura durante la etapa de la síntesis de las nanopartículas, para la cual además se

recurrió al uso de una plancha de calentamiento con agitación magnética Cimarec. Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes:

- $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amonio), Merck, grado analítico
- $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (acetato de zinc), Spectrum, pureza 99,0%
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ácido cítrico), Panreac, pureza 99,5%
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (etilenglicol), Merck, pureza 99,5%
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  isopropanol, Merck, pureza 99,7%

## **2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS, POR MEDIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES**

Para caracterizar las nanopartículas obtenidas de las diferentes pruebas de síntesis se realizaron: ensayos de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para llevar a cabo la caracterización microestructural, del tamaño de partícula y de la distribución de tamaños, así como para identificar la composición química. Se realizaron además ensayos de dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés) para determinar el tamaño de partícula, y análisis de microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) para caracterizar la morfología y determinar el tamaño de partícula. Adicionalmente se realizaron análisis de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), para determinar la analogía del espectro de ZnO comercial con respecto al de las nanopartículas sintetizadas.

Los análisis de difracción de rayos x se llevaron a cabo en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), y en el Laboratorio de Caracterización Físico-Química de Materiales Cerámicos, de la FUNDATEC – CAIC, en Venezuela. Para el primer caso se utilizó 1 g de muestra y se analizó directamente en un difractómetro Panalytical-XpertPro y para el segundo igualmente se utilizó 1 g de muestra y se analizó en un difractómetro Philips PW-1840.

El análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) fue realizado en primera instancia para caracterizar la morfología y configuración espacial de las nanopartículas obtenidas, a través de la visualización y análisis de las micrografías obtenidas. Además, dentro de este análisis se utilizó la opción de detección de energía dispersiva (EDX, por sus siglas en inglés) para determinar una aproximación en primera instancia de la composición química de las nanopartículas analizadas, con la intención de constatar la presencia de los elementos Zn y O. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido ASPEX, PSEM eXpress TM y una cantidad de muestra menor a 1 g, colocándose la misma directamente en accesorios en forma de pastilla que permitían disponer el polvo para su ingreso al equipo.

El análisis de dispersión dinámica de luz fue realizado para determinar y comprobar el tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas. Se realizó en el analizador de tamaño de partícula de marca Brookhaven 90 Plus. Primero se preparó la muestra disolviendo unos pocos miligramos del polvo de nanopartículas en agua destilada, para posteriormente llenar la celda del DLS con esta solución, lo más disuelta posible. Luego se sometió a la muestra preparada colocada en la celda a una sonicación en el equipo de ultrasonido, Misonix Ultrasonic Liquid Processors. Se utilizó el software 90 Plus Particle Sizing, a través del cual se obtuvieron los diagramas de distribución de tamaño de partícula respectivamente.

Por medio del análisis de FTIR se puede obtener un espectro infrarrojo de absorción, emisión y fotoconductividad. Se realizó este análisis adicionalmente a las nanopartículas de ZnO para poder comparar el espectro obtenido para las nanopartículas sintetizadas y el espectro de ZnO comercial. Así se comprobaría la correspondencia entre los picos resultantes y se puede establecer la naturaleza efectiva de ZnO para las nanopartículas sintetizadas. Este análisis fue realizado también para corroborar la información obtenida a través del análisis de DRX. El polvo nanoparticulado se colocó en la placa portamuestras para ser analizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100, trabajando con la técnica ATR.

## 2.3. EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC A TEJIDOS DE ALGODÓN Y SU PERMANENCIA EN EL TEJIDO

### 2.3.1. TELAS UTILIZADAS

Para la adhesión de las nanopartículas se utilizaron 8 tipos diferentes de tejidos 100% algodón que diferían en el gramaje y en el tipo de ligamento, cuyas características se detallan en la Tabla 2.1. Se escogieron estas telas procurando en primera instancia abarcar un amplio rango de relaciones de gramaje (dada en  $\text{g/m}^2$ ), además de intentar incluir a telas que tengan a su vez variados usos, y para los cuales eventualmente podría ser útil la aplicación de las nanopartículas. Entre los usos de estas telas se tiene: la fabricación de telas de pañales, pantalones, de zapatos, de maletas, de manteles y cortinas. Finalmente, también se pretendió hacer uso de telas disponibles mayoritariamente en el mercado ecuatoriano. Se utilizó una codificación para las telas de acuerdo al nombre comercial de las mismas y relacionándolas posteriormente con sus respectivas condiciones de procesamiento, de la siguiente manera: tela del tipo lona Gaby prelavada, impregnada con las nanopartículas de ZnO por el método de isopropanol: LGP<sub>1</sub>.

**Tabla 2.1.** Peso por área de las telas que se utilizaron

Nombre comercial	Peso por área $\text{g/m}^2$
Lienzo Primavera	98
Lienzo Michelle crudo	125
Lona Gaby prelavada	260
Lona Gaby crudo	260
Gabardina Delta 2 prelavada	238
Gabardina Delta 2 crudo	238
Lienzo Rafaela prelavada	135
Franela 70	137



Se evaluaron dos métodos de impregnación: el denominado pad-dry-cure (pdc), en el cual se utiliza un aglutinante acrílico, y el segundo en el que se utiliza 2-isopropanol como solvente. Un grupo de telas fue sometido a un proceso de adhesión por el primer método, otro grupo al segundo método de adhesión, y un tercer grupo se utilizó como grupo control; es decir no se sometió a ninguna adhesión de nanopartículas. Asimismo, dentro de las telas impregnadas, una parte de las mismas se sometió a un proceso de lavado, mientras otras permanecieron sin ser sometidas a este proceso.

### **2.3.2. IMPREGNACIÓN MEDIANTE PAD-DRY-CURE**

El primer método, denominado pad-dry-cure, se aplicó basándose en la metodología sugerida por Rajendran et al. (2010). Se sumergió un pedazo de tejido durante 5 min en una solución que contenía 2% en peso de nanopartículas de ZnO y 1% de aglutinante acrílico. Se seleccionaron estas concentraciones debido a que las mismas se encuentran dentro de los rangos sugeridos por Issa et al. (2011), Rajendran et al. (2010) y Sricharussin et al. (2010), en los cuales se evidenciaron los resultados más satisfactorios en cuanto a impregnación de nanopartículas en las telas seleccionadas.

De igual forma se pudo observar de manera progresiva los efectos de la presencia de las nanopartículas de modo que se pueda posteriormente aumentar su concentración, de ser necesario. Finalmente también se usó esta concentración contemplando la relación entre las nanopartículas de ZnO y el aglutinante acrílico que se tiene para este caso. El tejido impregnado con la solución de nanopartículas se pasó a través de una calandra acolchada y se curó por 3 minutos a 140°C, como se puede observar en la Figura 2.2.

Para remover las nanopartículas que no se adhirieron adecuadamente se sumergió el tejido por 5 minutos en una solución de 2 g/L de laurilsulfato de sodio. El tejido se enjuagó 10 veces para eliminar completamente la solución de jabón y se secó al ambiente por 24 horas. Este enjuague se realizó con guantes de nitrilo, retirando la tela de la solución y remojándola con agua, realizando movimientos

leves de restregado de la misma, como se puede visualizar en la Figura 2.3 (p. 203), retorciendo la tela hasta que ya no derrame exceso de líquido.



**Figura 2.2.** a) Estufa utilizada para el curado y b) Telas dispuestas para el curado



**Figura 2.3.** Enjuague final de la tela para el método pad-dry-cure

Para la impregnación por el método pad-dry-cure se utilizó el equipo de impregnación Foulard Ernst Benz LEV 5007 2R, que se puede visualizar en la Figura 2.4. Se utilizó una presión de los rodillos para el foulard de  $1,5 \text{ kg/cm}^2$ , que representaba un valor que permitía asegurar una impregnación adecuada sin llegar a presionar de forma brusca a la tela de manera que se exprimiera toda la

solución impregnada, y que correspondía al valor sugerido por Sricharussin et al., 2011 (p. 1038).



**Figura 2.4.** Equipo de impregnación Foulard Ernst Benz LEV 5007 2R

### 2.3.3. IMPREGNACIÓN CON ISOPROPANOL

Para el segundo método de adhesión de las nanopartículas de ZnO al tejido de algodón, se tomó como referencia la metodología sugerida por Becheri et al. (2008). Las muestras de tejido se sumergieron durante 10 minutos en una dispersión del 5% en peso de nanopartículas de ZnO en isopropanol, con agitación magnética constante. Análogamente que para el caso de Becheri et al. (2008), para evaluar posteriormente la adherencia y eliminar el exceso de dispersión, se escurrió el tejido y se secó en una estufa a 130°C durante 15 minutos (p. 681).

La estufa que se utilizó fue del modelo Venticell 404, que trabaja en el rango de 10°C – 250°C, y que tiene una sensibilidad de 1°C. Los tejidos tratados se lavaron con un jabón neutro, siendo untados suavemente en la superficie del jabón por ambos lados, para luego ser restregados mediante la fricción de una mano contra la otra con 5 repeticiones a cada lado. Los tejidos se remojaron con agua y se exprimieron suavemente removiendo el exceso de agua. Finalmente la etapa de

secado, de manera análoga al proceso realizado por Becheri et al. (2008), se llevó a cabo sobre una superficie plana horizontal, disponiendo las telas sobre dicha superficie (p. 682).

#### **2.3.4. EVALUACIÓN DE LA ADHERENCIA**

Finalizados los procesos de impregnación descritos anteriormente, se evaluó la adherencia de las nanopartículas de ZnO en las fibras textiles de algodón. Para esto, primero se constató visualmente la presencia de las nanopartículas adheridas al tejido de algodón a través de un análisis por microscopía electrónica de barrido (Becheri et al., 2008, p. 681).

Para evaluar la adherencia cuantitativamente se realizó un análisis de absorción atómica de las telas impregnadas y no impregnadas con las nanopartículas. Para esto se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 300. De acuerdo a la metodología descrita por Sricharussin et al. (2011), el contenido de Zn en la superficie de las muestras de algodón se midió de acuerdo con la norma EPA3052:1996 (p. 1038). Las muestras de tejido de 0,5 g fueron digeridas en 5 ml de ácido nítrico concentrado. Se calentó en un ambiente inerte con un perfil de temperatura que alcanzó aproximadamente los 180°C durante el tiempo necesario para que se evapore el ácido nítrico. Después de enfriar, se volvió a agregar 5 ml de ácido nítrico y se diluyó con agua destilada a un volumen de 50 ml para ser finalmente analizado por AA.

Como una referencia semi-cuantitativa se empleó la opción de microanálisis elemental EDS del microscopio electrónico de barrido, que permitió determinar la cantidad relativa de Zn en un punto de una muestra. Los análisis EDS se efectuaron a lo largo de una grilla de tamaño definido. Esta información se comparó entre las muestras impregnadas y no impregnadas con las nanopartículas. El análisis cuantitativo para evidenciar la presencia de las nanopartículas se reforzó a través de la evaluación de las propiedades antimicrobianas y de protección UV que presentaren los tejidos, considerando que se puede evidenciar la mayor o menor presencia de las nanopartículas a través

de los efectos que éstas brinden, según la metodología que se describe más adelante.

Finalmente se realizaron análisis FTIR a las telas impregnadas y no impregnadas para determinar la presencia de ZnO en las mismas. Para esto, se cortaron pedazos muy pequeños de cada tela, que bordeaban 1 cm de diámetro, que se colocaron en las placas que contenían a los respectivos portamuestras. Este análisis se realizó en el equipo PerkinElmer Spectrum 100, provisto de un microscopio. Al inicio de la medición es necesario usar un blanco para lo cual se utilizó cada una de las telas sin impregnar como referencia para la comparación de los picos que correspondan a la tela y al ZnO respectivamente. A través del software asociado al equipo se busca obtener el espectro más adecuado de la muestra, presentando en lo posible bandas finas e intensas; se suavizaron los espectros obtenidos y se corrigió la línea base.

### **2.3.5. PERMANENCIA EN EL TEJIDO**

Para evaluar la durabilidad de la adhesión de las nanopartículas de ZnO en los tejidos de algodón se realizaron pruebas de durabilidad al lavado con el tejido obtenido. Para esto se lavó el tejido con una solución de jabón neutro a 40°C durante 30 minutos, manteniendo una relación de licor de 1:50. Este lavado se realizó sumergiendo completamente las telas en la solución jabonosa durante el tiempo señalado. A continuación se enjuagó y secó sobre una superficie plana horizontal. Posteriormente, se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido para evaluar cualitativamente, de una manera visual, la presencia de las nanopartículas que lograron permanecer en el tejido en cada caso (Rajendran et al., 2010, p. 204).

Para la evaluación cuantitativa se realizaron análisis de absorción atómica e igualmente se recurrió de forma auxiliar a la opción EDS del microscopio electrónico de barrido, para la evaluación referencial semi-cuantitativa de las nanopartículas que lograron permanecer en el tejido en cada caso. Esta información se contrastó con los resultados de la evaluación de las propiedades

antimicrobianas y de protección UV y a través de los análisis FTIR realizados a las telas impregnadas lavadas.

## **2.4. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS Y DE PROTECCIÓN UV DE LOS TEJIDOS DE ALGODÓN A LOS CUALES SE HAYAN ADHERIDO LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

### **2.4.1. ACCIÓN ANTIMICROBIANA DE TEJIDOS DE ALGODÓN IMPREGNADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Se validó la técnica utilizada, basada en la Norma AATCC - 147 y se analizó la totalidad de la población de telas disponible, realizándose las pruebas respectivas con sus paralelas. Se utilizó un método de difusión en agar y como inóculo los microorganismos Gram-positivos: *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*; y Gram-negativos: *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli*. El agar se dispuso sobre cajas petri estériles y se sembraron los microorganismos sobre la superficie de las placas de agar. Los tejidos se presionaron en el centro del cultivo para adherir los microorganismos. Las placas se incubaron a 37°C durante 24 horas.

La formación de una zona claramente delimitada que interrumpe el crecimiento microbiano creada alrededor de la muestra indica la actividad antibacteriana de dicha muestra (Rajendran et al., 2010, p. 203). La estabilidad de las propiedades antimicrobianas de los tejidos se evaluó realizando el mismo procedimiento después de las diferentes pruebas de lavado.

Las telas adheridas se manipularon con guantes de nitrilo para ser tomadas directamente desde la superficie de secado y colocadas en las fundas plásticas resellables tipo ziplock. Se cortaron las telas al tamaño de 25x50 mm establecido por la norma AATCC – 147 para realizarse el análisis microbiológico de las mismas. El corte se lo realizó con una tijera común, como se puede visualizar en la Figura 2.5.

En estas fundas ziplock permanecieron las telas para poder ser posteriormente transportadas al Laboratorio de Microbiología de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad Central del Ecuador. Se llevaron las muestras en transporte particular con el mayor cuidado de no ser aplastadas.



**Figura 2.5.** Corte y disposición de las telas en las fundas ziplock

#### **2.4.2. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES UV DE LOS TEJIDOS DE ALGODÓN IMPREGNADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Se realizó mediante espectroscopía de absorción utilizando un espectrofotómetro Genesys 10s UV-Vis. Se compararon los espectros UV de los tejidos originales y de aquellos impregnados con nanopartículas. La eficacia de apantallamiento de la radiación se evaluó mediante la medición de la absorción UV y la transmisión. Con el análisis de la tela sin impregnar e impregnada se busca simplificar la influencia del espesor y gramaje de todos los tejidos, de manera que la diferencia entre el UPF esté relacionada con la transmitancia, dependiente del contenido de nanopartículas exclusivamente, y no del tejido de algodón por sí mismo.

Los datos de transmisión se utilizaron para calcular el UPF y el porcentaje de transmisión UV (Becheri et al., 2008, p. 681). Para consumir el cálculo del factor de protección UV de los tejidos se han seguido las directrices de la norma de

1996, desarrollada conjuntamente por Australia y Nueva Zelanda, la AS/NZS 4399:1996, que es la más utilizada y en la que se basan muchos autores actualmente como lo confirman los estudios de Sricharussin et al. (2011), Becheri et al., 2008 y Algaba, I. (2004). La transmitancia UVR a través del tejido se calculó como la media aritmética de las transmitancias en las longitudes de onda del espectro ultravioleta comprendidas entre 290 y 400 nm (tomadas en incrementos de 5 nm).



### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC, POR MEDIO DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES**

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas por el método de Pechini mediante los diferentes análisis arrojó los resultados que se detallan en los siguientes numerales.

##### **3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

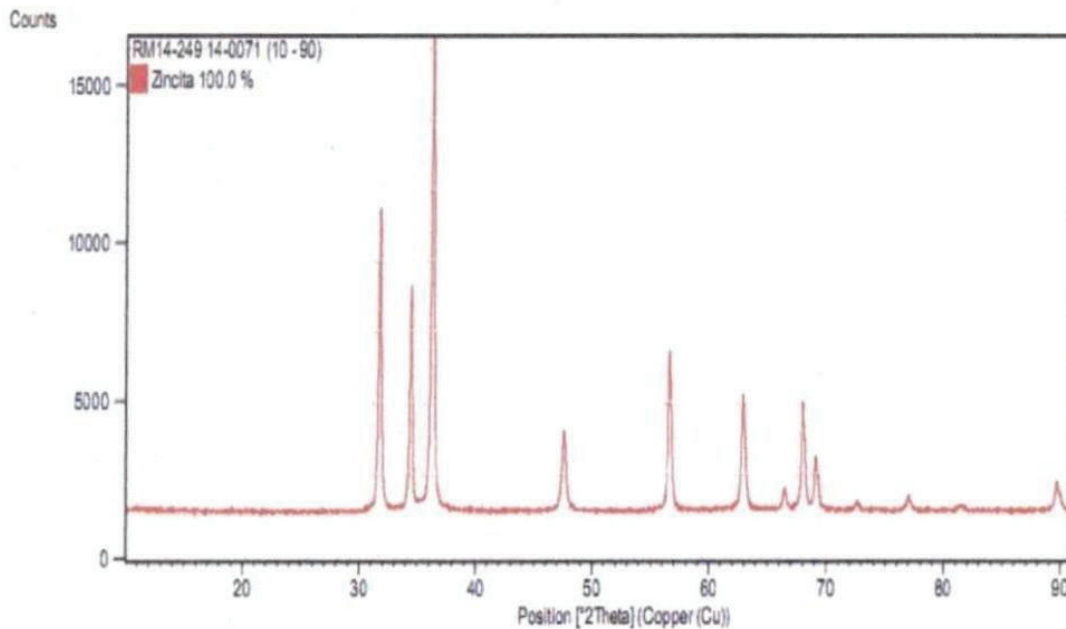
Los resultados de los análisis de difracción de rayos X, llevados a cabo en el LEMAT de la ESPOL, se muestran en su totalidad en los Anexos. Se muestra en la Figura 3.1 solamente una de las figuras correspondiente al gráfico de análisis cuantitativo de la muestra del ensayo  $S_{700^{\circ}, 3h}$ , cuyo resultado fue de 100% de ZnO en la forma de zincita. Igualmente para todas las otras muestras analizadas se puede observar que se obtuvo 100% de ZnO en la misma forma de zincita.

Se analizaron los productos de las síntesis  $S_{700^{\circ}, 3h}$  y los de las síntesis  $S_{700^{\circ}, 6h}$ . Producto de esto se pudo concluir que se obtuvo ZnO en forma de zincita en todos los materiales que fueron sometidas a análisis.

La pureza obtenida de ZnO fue de 100%, como se comprueba con los análisis realizados. Estos resultados no permiten diferenciar entre la mejor nanopartícula en cuanto a pureza o fase de cristalización, ya que todas las muestras analizadas muestran precisamente los mismos resultados. Por otro lado, se determinó que se obtuvo ZnO en todas las síntesis realizadas.

Al comparar estos resultados frente a los obtenidos por Barros et al. (2006) se tiene que para este último caso se obtuvo igualmente 100% de ZnO pero en la forma de wurtzita, sin detectarse picos de otra fase posible existente. Sin

embargo, tanto la zincita como la wurtzita están asociadas a un sistema cristalino hexagonal (p. 1350). De hecho, la wurtzita es una forma mineral del ZnS, que es adoptada por la forma mineral del ZnO denominada como zincita; por lo que en esencia resultarían tener la misma configuración.



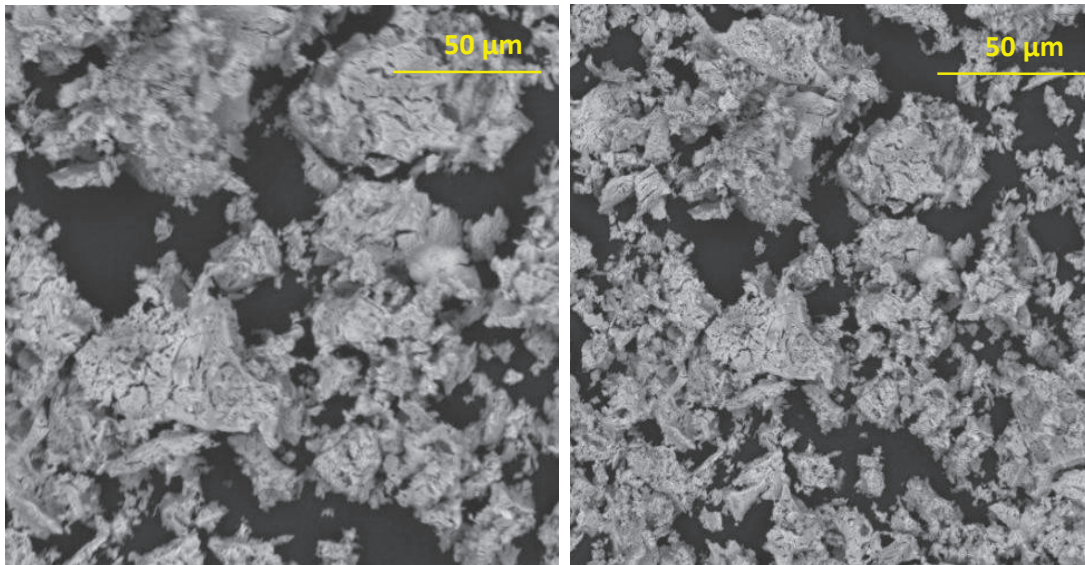
**Figura 3.1.** Espectro de DRX para una muestra  $S_{700^\circ, 3h}$

### 3.1.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En la Figura 3.2 se muestran las micrográficas realizadas a las nanopartículas de ZnO correspondientes al ensayo  $S_{600^\circ, 3h}$ . Se puede observar ciertas formas individuales irregulares con tendencia esférica, así como ciertas aparentes aglomeraciones de las nanopartículas, y que también dificultarían su observación y eventualmente después su impregnación uniforme en las telas. Sin embargo, hay que considerar que las nanopartículas podrían adoptar otra configuración a nivel macro al colocarse en las soluciones de isopropanol y de agua para ser impregnadas en las telas.

Este análisis igualmente se reforzó con el análisis TEM, lo cual se visualizará más adelante. Posteriormente, también se observará la disposición de las mismas

nanopartículas sintetizadas pero impregnadas en las diferentes telas de algodón, a través del mismo análisis MEB pero realizado a estas telas impregnadas con las nanopartículas de ZnO.



**Figura 3.2.** Micrografías realizadas a las nanopartículas sintetizadas de ZnO correspondientes a la síntesis  $S_{600^{\circ}, 3h}$ . Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 1000X; WD=200 mm

En cuanto a los resultados de la composición obtenidos por medio del análisis EDX, se constató la presencia mayoritaria de los elementos Zn y O, en porcentajes con proporciones variables, pero que conjuntamente superaban el 75%. Esto permitió afirmar de forma categórica que estos dos elementos están presentes, probablemente en la forma de ZnO, lo cual se confirmó con la información obtenida en los análisis que se detallan posteriormente.

### 3.1.3. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

El análisis de dispersión dinámica de luz, realizado a muestras de las nanopartículas obtenidas a diferentes condiciones de calcinación, arrojó diversos resultados, los cuales se muestran en la Tabla 3.1. Estos resultados corresponden al procesamiento de 5 corridas consecutivas para cada análisis por

medio del software 90 Plus Particle Sizing, a través del cual se obtuvieron asimismo los diagramas de distribución de tamaño de partícula.

El menor diámetro efectivo obtenido correspondiente al tamaño de partícula fue de 22,8 nm obtenido a las condiciones de calcinación de la síntesis  $S_{700^{\circ}, 3h}$ , con una distribución de tamaño de partícula que se puede apreciar en la Figura 3.3. En los Anexos se encuentran otros resultados del análisis de dispersión dinámica de luz DLS de síntesis realizadas a diferentes condiciones.

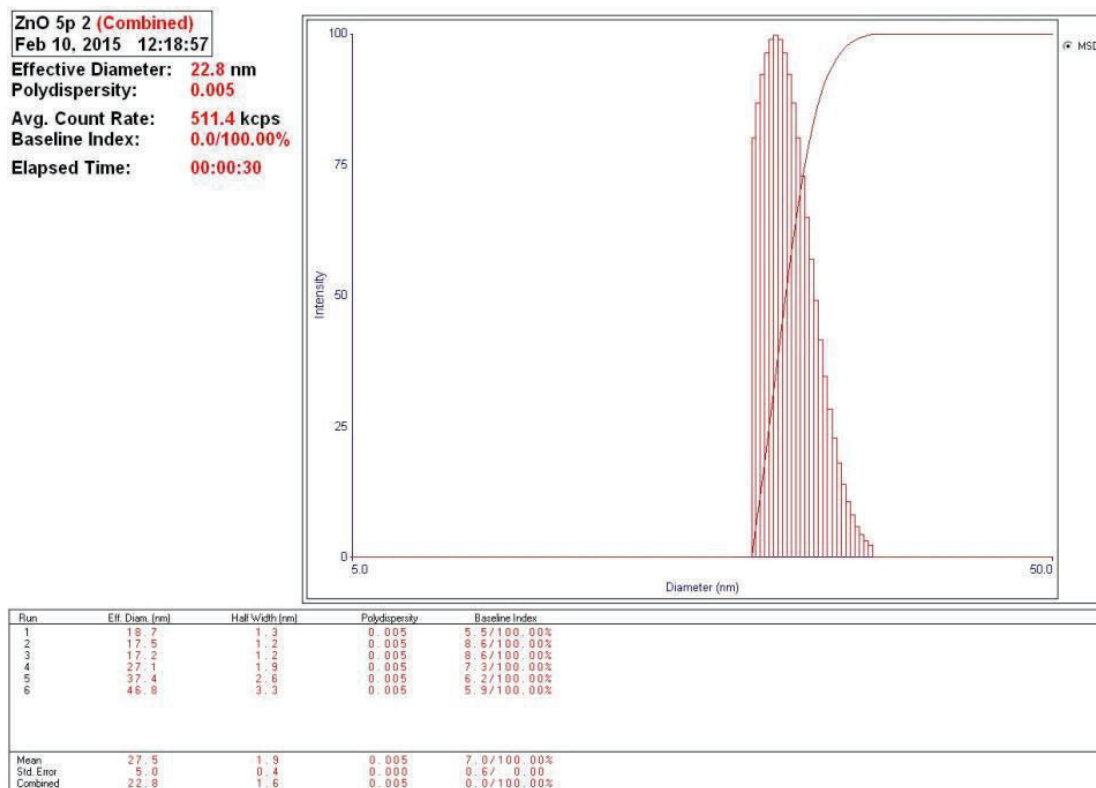
**Tabla 3.1.** Tamaños de partícula obtenidos por el análisis DLS para las diferentes condiciones de calcinación experimentadas para la síntesis del ZnO

Condición de calcinación	Tamaño de Partícula (nm)
3h, 600 °C	94,4
3h, 700 °C	22,8
3h, 800 °C	198,4
6h, 600 °C	39,8
6h, 700 °C	32,8
6h, 800°C	90,6

Los tamaños de partícula obtenidos para los ensayos correspondientes al tiempo de precalcinación de 6 h no se tomaron en cuenta para la tabulación porque superaban al mayor valor de los tamaños obtenidos para las síntesis que se precalcinaron al tiempo original de 3 h. Este hecho permitió demostrar que la variación propuesta del tiempo de precalcinación de 3 h a 6 h no tuvo influencia en la disminución del tamaño de las nanopartículas obtenidas (aunque sí en el incremento).

Dentro de los resultados obtenidos de los diferentes análisis DLS a las diferentes nanopartículas, es probable que los tamaños de partícula reportados como mayores al tamaño de 100 nm, puedan deberse al fenómeno de agregación que hubieran sufrido las nanopartículas, ya que para un tamaño de partícula menor

corresponderá una velocidad de agregación mayor. Además, debido a las fuerzas electroestáticas presentes, propias de las partículas, estas pueden tender a aglomerarse. Como se mencionó anteriormente, se optó por trabajar con los datos correspondientes al rango de menor medida del tamaño de las partículas, dado que el objetivo de la presente investigación es el estudio de las partículas de ZnO de tamaño nanométrico.



**Figura 3.3.** Intensidad vs. diámetro de partícula para la  $S_{700^{\circ}, 3h}$

Estos resultados no concuerdan o lo hacen solo parcialmente en cuanto a la tendencia de los resultados obtenidos por Becheri et al., (2008), quienes sintetizan nanopartículas de ZnO a través de una reacción en fase homogénea entre cloruro de zinc e hidróxido de sodio. Para evaluar los efectos de las condiciones experimentales en el tamaño de partícula y la morfología experimentan con temperaturas de 90 y 150 °C y trabajado con medios de reacción: agua y 1,2 – etanodiol, respectivamente. Caracterizan la composición,

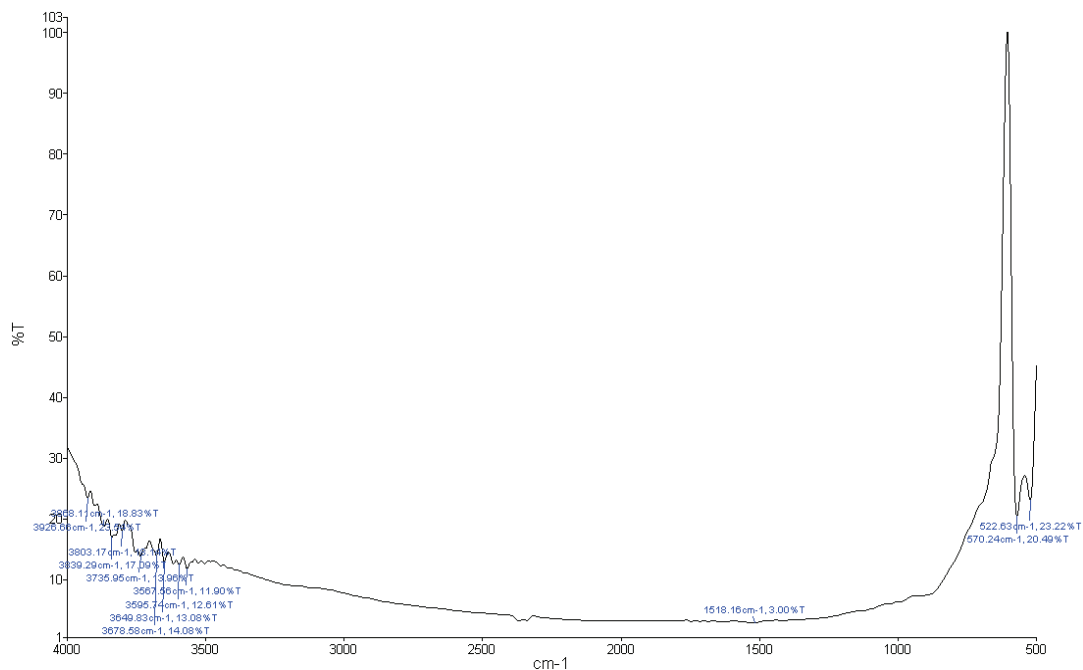
forma, tamaño y cristalinidad de las nanopartículas mediante análisis FTIR, TEM y DRX, así como la determinación del área superficial específica de los polvos secos. En este caso los autores llegan a concluir que a mayor temperatura se obtienen partículas de tamaño más reducido y monodispersas, obteniendo tamaños de partícula de 21 nm hasta 9 nm, con formas esféricas (p. 682).

Para el caso del presente estudio, en cambio, de acuerdo a los resultados visualizados, no se puede hablar de una tendencia de aumento del tamaño de partícula con el aumento de la temperatura de calcinación. Sin embargo, se puede notar que los mayores tamaños de partícula están asociados con un menor tiempo de calcinación, aunque esto no se cumple para el caso de la comparación de la calcinación a 700 °C. Así mismo, para los dos tiempos de calcinación experimentados, el tamaño tendería a disminuir conforme aumenta la temperatura de calcinación, pero sólo hasta cierta temperatura, luego de la cual aumentaría nuevamente el tamaño de partícula.

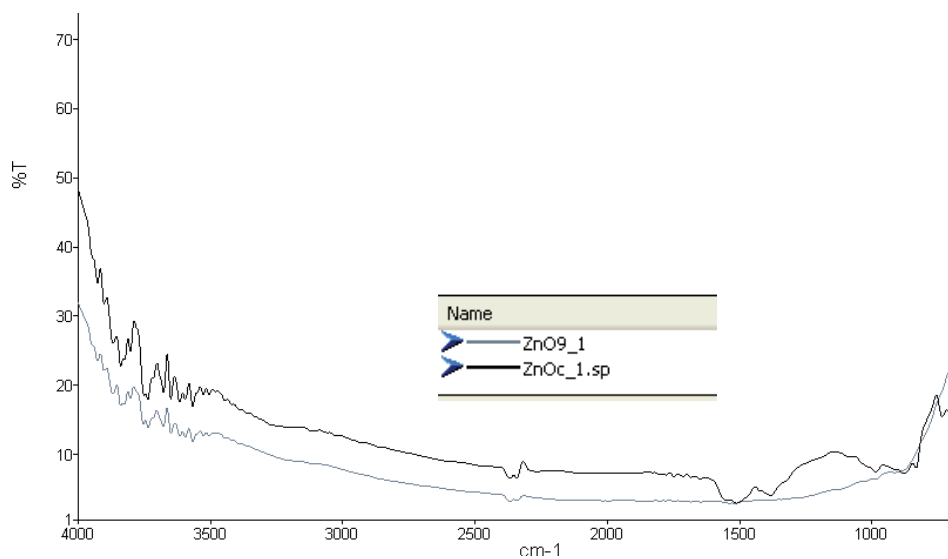
#### **3.1.4. ESPECTROSCOPIA FTIR**

Para los análisis de FTIR, se obtuvieron como resultado los respectivos espectros para cada síntesis. Para todos los resultados obtenidos, se normalizaron las curvas, se suavizó y se corrigió la línea base, en ese orden. En la Figura 3.4 se muestra por ejemplo el espectro de la muestra correspondiente a la síntesis denominada como  $S_{600^{\circ}, 3h}$ .

Se compararon los espectros obtenidos para las diferentes síntesis con respecto al espectro de ZnO comercial, para determinar si se tienen coincidencias significativas en los picos, que permitan verificar la presencia de ZnO. El programa brinda un cálculo de un coeficiente de correlación, que permite establecer la similitud del ZnO comercial con el sintetizado, para determinar y comprobar si efectivamente se obtuvo ZnO.



**Figura 3.4.** Análisis FTIR de la muestra  $S_{600^\circ, 3h}$



**Figura 3.5.** Análisis FTIR comparativo de una muestra  $S_{600^\circ, 3h}$ , con respecto a una muestra de ZnO comercial

Para todas las síntesis se obtuvo un coeficiente de correlación mayor a 0,97, siendo el mayor coeficiente de correlación obtenido el de la síntesis  $S_{600^\circ, 3h}$ , que tuvo un valor de 0,99403, cuya gráfica se muestra anteriormente, y cuya gráfica

comparativa con el ZnO comercial se muestra en la Figura 3.5. Estos valores obtenidos se consideran aceptables y se comprueba que para todas las síntesis realizadas se obtuvo ZnO.

### **3.1.5. MEJORES CONDICIONES DE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

De acuerdo a los resultados expuestos anteriormente, las condiciones de calcinación que correspondieron a los mejores resultados en cuanto a menor tamaño de las nanopartículas fueron: 700°C y 3 h. Siendo las condiciones de precalcinación precisamente las constantes establecidas inicialmente, es decir 300°C y 3 horas.

De acuerdo a la discusión anterior con respecto a los resultados de los análisis DRX, no se podría determinar una mejor condición en base a los mismos. Es decir, en cuanto a las características de forma y composición más pura de ZnO, no se podría establecer condiciones de temperatura y tiempo de calcinación óptimas. Esto debido a que se pudo notar la misma forma de las nanopartículas (zincita) para todos los casos y la misma pureza (100%). Por otro lado, al analizar los resultados de la medición de tamaño de partícula se puede destacar otro tipo de información. Para este caso, en cambio se muestran diferencias considerables y permiten afirmar que las mejores condiciones de calcinación fueron 700°C y 3 h. Esto dado por el análisis de Dispersión dinámica de luz.

Para el caso de las 3 síntesis en las cuales se varió el tiempo de precalcinación, configurándolo a 6 horas, no se observó una variación significativa o apreciable en el comportamiento de las nanopartículas. Esto para los diferentes análisis explicados en los anteriores apartados. Peor aún no se obtuvo alguna característica favorable para las nanopartículas obtenidas, inclusive llegando a obtener tamaños mayores que las otras síntesis, para el caso de los análisis de DLS. Por lo cual se concluye que la variación de esta condición se hace innecesaria.

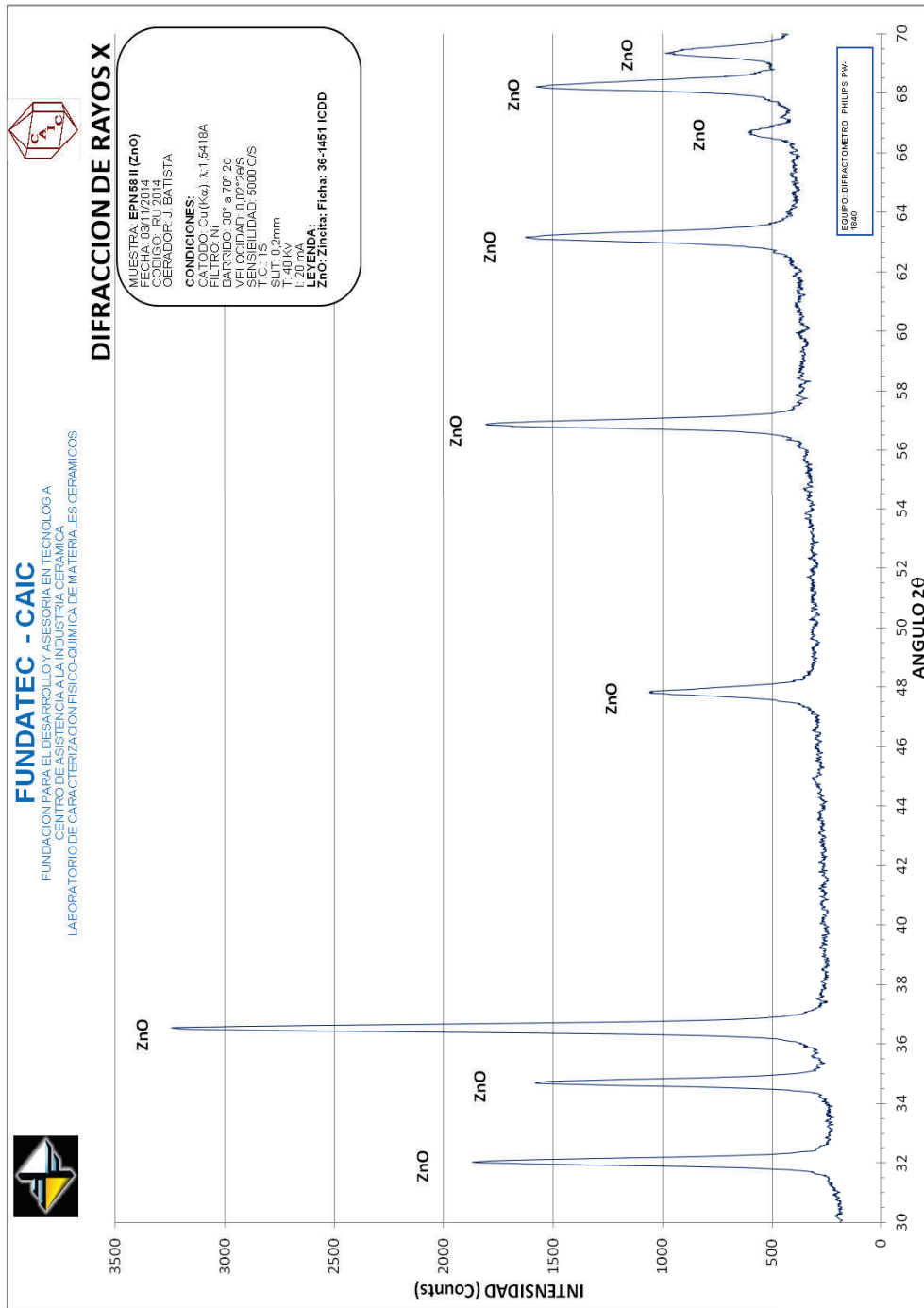


A las condiciones de 700°C y 3 h de calcinación, se sintetizaron nuevas nanopartículas. Esta vez utilizando una bandeja cerámica que permitía sintetizar una mayor cantidad de nanopartículas por cada ensayo, tal como se mencionó en la sección correspondiente a la parte experimental. Las nanopartículas sintetizadas se sometieron a análisis de DRX en el Laboratorio de Caracterización Físico-Química de Materiales Cerámicos de la FUNDATEC – CAIC, en Venezuela, dando como resultado los difractogramas mostrados en las Figuras 3.6 y 3.7. Los resultados obtenidos también, en este caso, están relacionados a otros métodos de síntesis de nanopartículas, correspondiendo a la información encontrada en bibliografía.

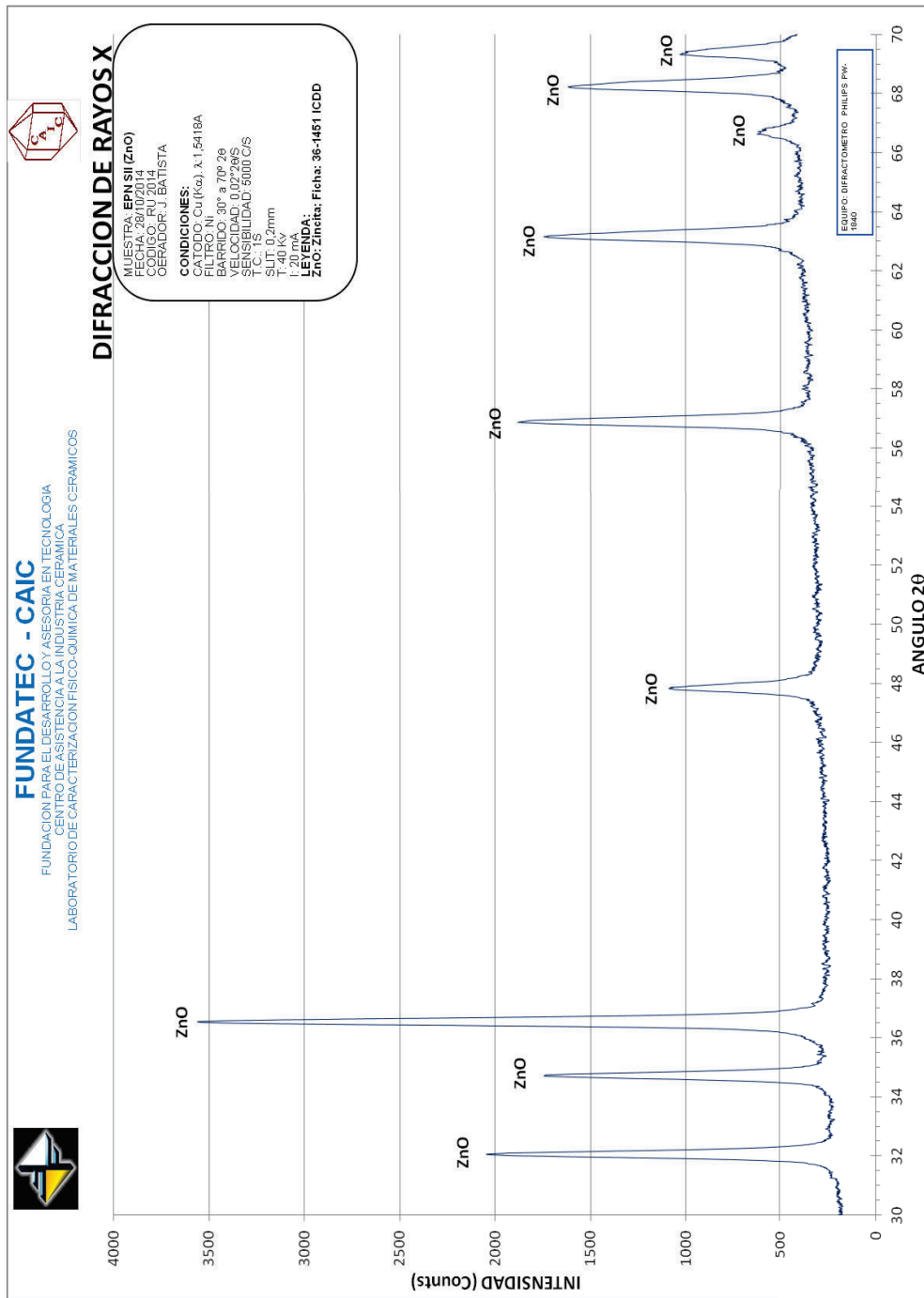
Como referencia para confirmar la idoneidad de los resultados obtenidos, se han reportado en este sentido síntesis de nanopartículas de ZnO en solución acuosa a un pH cercano al neutro y baja temperatura (37 °C), utilizando nitrato de zinc hexahidratado. De esta manera se han obtenido diámetros de partícula en el rango de 20 nm a 300 nm, calcinados en rangos de temperatura de 80 a 1000 °C, con una estructura cristalina estable en la fase wurtzita. Los picos de los planos cristalinos de la difracción de rayos X se agudizan conforme las muestras son calentadas a temperaturas más altas con incremento del tamaño del cristal (Vaseem et al., 2009, p. 20).

Además se han alcanzado en este estudio características de las nanopartículas de ZnO que para otros casos se alcanzan a través de la utilización de sustancias adicionales en las síntesis, adicionadas para tales efectos. Por ejemplo, para algunos métodos de síntesis se ha utilizado la solución tampón tris (hidroximetil) aminometano, que en términos de aplicación, representa un tampón estándar, no tóxico, que es inerte a una amplia variedad químicos y biomoléculas y se puede usar satisfactoriamente para una variedad de reacciones biológicas. Este tampón se dice que particularmente tiene un rol importante para la esfericidad de las nanopartículas de ZnO sintetizadas. Actúa como un ligando, que adsorbe en gran medida una o más superficies de ZnO, inhibiendo el crecimiento de cristales, y como resultado, casi se producen nanopartículas de ZnO esféricas (Vaseem et al., 2009, p. 20).

Como se podrá apreciar en las Figuras 3.6 y 3.7, para las nuevas síntesis realizadas, también se obtuvo nuevamente ZnO en la forma de zincita, como lo confirman los picos respectivos que corresponden a los que el sistema reconoce como ZnO. Con estas pruebas finales realizadas a las nanopartículas sintetizadas, se pudo comprobar efectivamente la presencia de ZnO. Y en una pureza que de acuerdo a los análisis de DRX tiene un valor de 100%.



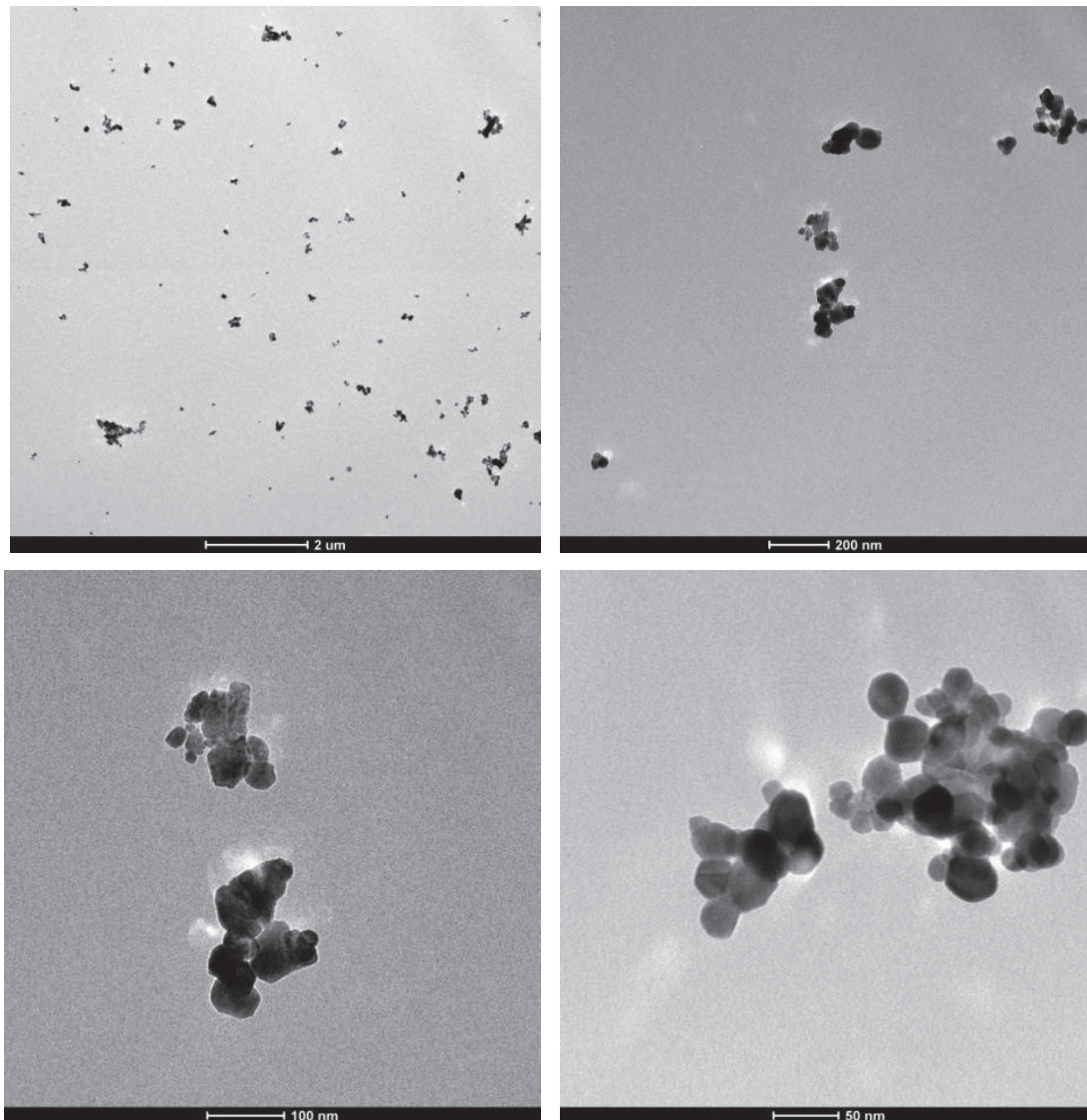
**Figura 3.6.** Difractograma de la síntesis 8' (II). Difractómetro Philips PW-1840



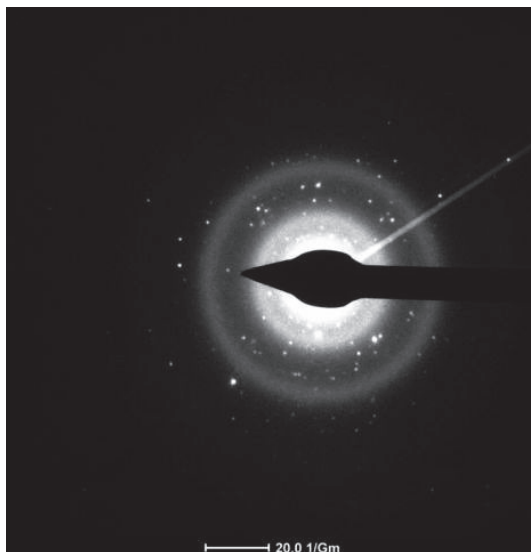
**Figura 3.7.** Difractograma de la síntesis 11' (III). Difractómetro Philips PW-1840

### 3.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión mostraron tamaños de partícula que bordean los 25 nm sin llegar a superar los 30 nm, tal como se puede apreciar en las imágenes mostradas en la Figura 3.8. Estos resultados coinciden con los obtenidos por el análisis de Dispersión dinámica de luz. Asimismo se puede apreciar cierta tendencia de aglomeración de las nanopartículas de ZnO.



**Figura 3.8.** Gráficas de los resultados de los análisis TEM realizados a las nanopartículas de ZnO sintetizadas



**Figura 3.8.** Gráficas de los resultados de los análisis TEM realizados a las nanopartículas de ZnO sintetizadas (continuación...)

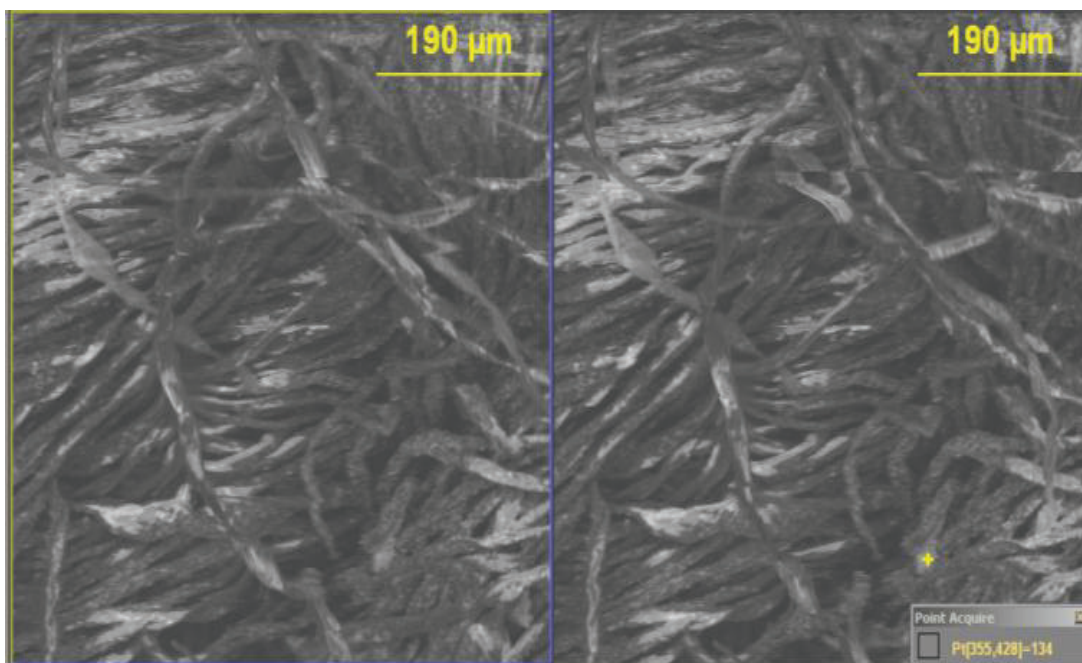
## **3.2. EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE ADHESIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC A TEJIDOS DE ALGODÓN Y SU PERMANENCIA EN EL TEJIDO**

### **3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Se analizaron muestras que correspondieron respectivamente a los 8 tipos de telas, sometidas a su vez a los 2 tipos de impregnación, así como muestras no impregnadas. También se analizaron muestras que fueron sometidas al proceso de lavado para evaluar posteriormente la permanencia de las nanopartículas en los tejidos impregnados por los dos métodos estudiados.

En las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 se muestran los resultados del análisis de MEB a las diferentes telas. En estas imágenes se puede apreciar la presencia de las nanopartículas de ZnO dada por las regiones grises o blanquecinas que aparecen en las diferentes fibras, pintando en algunos casos regiones considerables y en otros casos apareciendo más dispersas. El análisis EDS que se realizó incluyó correspondientemente varias zonas que a su vez contenían estas regiones grises.

De acuerdo a los resultados que se van a visualizar a continuación en la Tabla 3.2, un mayor gramaje de las telas estaría asociado aparentemente en primera instancia con una mejor adherencia de las nanopartículas, al analizar la tendencia de los datos de los porcentajes de Zn de las telas LGP ó LGC (gramaje 260 g/m<sup>2</sup>) frente a otras de menor gramaje como LRP o F. Además, el tipo de ligamento está asociado también al tipo de gramaje. Un ligamento que presente espaciamentos más estrechos entre la urdimbre y la trama respectivamente, presentará a su vez una mayor relación de gramaje.



**Figura 3.9.** Micrografía de una muestra LGP<sub>1</sub>. Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 256X; WD = 200 mm

La cercanía entre las fibras que componen un tejido favorecería la retención de partículas en la red formada que tendría unidades más pequeñas conforme aumenta el gramaje. Estas unidades de red más pequeñas tendrían una mayor capacidad para albergar a las nanopartículas. De acuerdo a la opción EDS de análisis elemental dentro de los análisis de microscopía electrónica se pudieron obtener los resultados detallados en la Tabla 3.2. Estos resultados corresponden a la medición con la opción EDS al tomar diferentes áreas que incluían a su vez las regiones sombreadas de gris, de las que se habló anteriormente.

**Tabla 3.2.** Resultados de porcentaje de Zn obtenidos para las telas analizadas por EDS

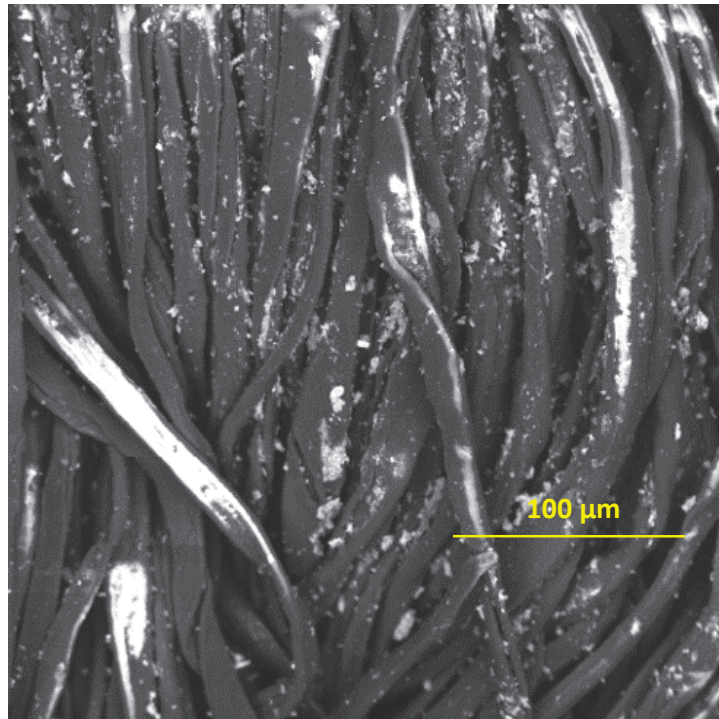
Código	Tipo de tela	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Tipo de impregnación	Porcentaje de Zn Antes del lavado	Porcentaje de Zn Después del lavado
LGP	Lona Gaby Prelavada	260	Isopropanol	84,1	71,7
			Pdc	28,1	26,8
LGC	Lona Gaby Crudo	260	Isopropanol	54,3	37,0
			Pdc	21,8	14
LMC	Lienzo Michelle Crudo	125	Isopropanol	30,7	15,6
			Pdc	28,3	15,6
LP	Lienzo Primavera	98	Isopropanol	57,1	3,8
			Pdc	50,8	15,2
GDP	Gabardina Delta 2 prelavada	238	Isopropanol	59,7	57,6
			Pdc	39,6	35,7
GDC	Gabardina Delta 2 crudo	238	Isopropanol	48,7	26,3
			Pdc	29,7	23,8
LRP	Lienzo Rafaela prelavada	135	Isopropanol	31,2	13,8
			Pdc	23,2	7,6
F	Franela 70	137	Isopropanol	38	25,1
			Pdc	21,8	12,4

Como se puede notar, la tela LGP<sub>1</sub> posee el mayor contenido de Zn (84,1%). Esto llevaría a concluir que se consiguió la mejor impregnación por este método (isopropanol). Además, aún después de ser lavada, la tela del tipo Lona Gaby prelavada impregnada por el método de isopropanol presenta el mayor porcentaje de Zn de las telas lavadas, lo que se puede comprobar en la tela LGP<sub>1,L</sub>, cuyo contenido de Zn corresponde al 71,7%. Las telas del tipo Lona Gaby prelavada presentan mayores contenidos de Zn que las otras telas, lo que hace concluir que éstas aparentemente presentan la mejor adherencia.

Al comparar los resultados obtenidos frente a otros estudios, se tienen resultados similares, obtenidos con igual o menor cantidad de concentración de nanopartículas utilizada y con telas sin tratamiento previo. Por ejemplo Shateri-Khalilabad y Yazdanshenas (2013) realizaron una investigación en la cual las nanoestructuras de ZnO fueron sintetizadas in situ en la superficie de la tela de



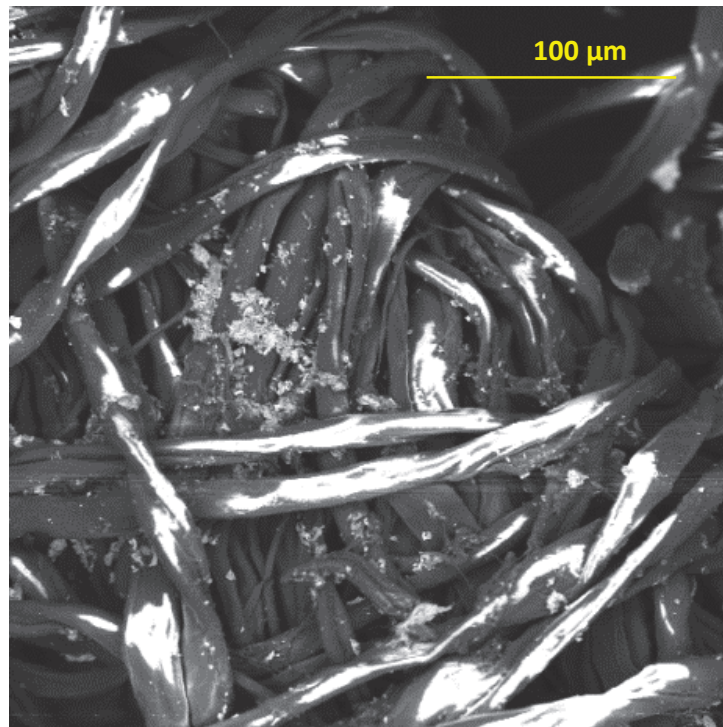
algodón a través de una ruta química húmeda sencilla para proporcionar actividad antimicrobiana y protección UV (p. 995). Caracterizaron la morfología de la superficie por microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.



**Figura 3.10.** Micrografía de la muestra LGC<sub>1</sub>. Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 504X; WD=200mm

En dicho estudio se reveló de esta manera que se formaron cantidades que denominan como significativas jerárquicas de nanoestructuras de ZnO en la superficie de las fibras, la mayoría de ellas con la forma de ramo de flores, teniendo diferentes tamaños, bordeando los 200 nm. En este caso trabajaron con una concentración de 13,3% en peso de las nanopartículas de ZnO para la reacción in situ con la tela sumergida y utilizaron tela de algodón sin apresto, descrudada y blanqueada que antes de ser utilizada fue lavada en agua tibia con un detergente no iónico para asegurar la eliminación de los productos químicos residuales (Shateri-Khalilabad y Yazdanshenas 2013, p.999-1001).

De acuerdo a los métodos de adhesión, al comparar los mismos tipos de tela, impregnados por los 2 métodos diferentes; por ejemplo las telas  $LGP_I$  y  $LGP_P$ ; se puede notar que el mayor porcentaje de Zn presente se da en las telas impregnadas por el método de isopropanol. Este resultado sugiere que dicho método deriva en una mejor adherencia de las nanopartículas de ZnO. La mayor concentración de ZnO utilizada en este método podría favorecer la adherencia de estas nanopartículas. Esta variable podría aún compensar o superar el efecto favorable del paso de la tela impregnada por la calandra acolchada para la adhesión de las nanopartículas, característica del método pad-dry-cure.



**Figura 3.11.** Micrografía de una muestra  $LGP_I$ . Condiciones de la micrografía: 20,0 kV; 500X; WD = 20 0mm

A continuación se analiza la reducción del porcentaje de Zn para las telas, después del lavado:

- La tela  $GDC_{i,L}$  (sometida al proceso de lavado) presenta un porcentaje menor de Zn frente a su homóloga  $GDC_i$  que no fue sometida al proceso de lavado,

- que no varía en gran medida pero que expresa una reducción en el contenido de ZnO, debido al lavado. Igualmente se puede apreciar las disminuciones en los porcentajes de Zn para todas las telas que han sido sometidas al lavado, con respecto a sus homólogas a las que no se realizó este procedimiento, en unos casos más pronunciadas que en otros.
- La tela del tipo Lienzo Primavera, que corresponde a un gramaje de  $98 \text{ g/m}^2$ , impregnada por el método de isopropanol presenta la reducción más drástica en su porcentaje de Zn después del lavado, lo que se puede constatar comparando las telas  $LP_I$  y  $LP_{I,L}$ . Esto hace concluir que esta impregnación se dio de manera muy superficial, reduciéndose en gran manera la cantidad de ZnO impregnado inicialmente.
  - Para la impregnación por el método de pad-dry-cure la reducción más drástica del porcentaje de Zn se da en la tela del tipo Lienzo Primavera, lo cual se puede constatar comparando las telas  $LP_P$  y  $LP_{P,L}$ . Además, al igual que en el caso anterior, hace concluir que esta impregnación se dio de manera bastante superficial; aunque no llegó a ser tan fuerte la reducción como para el caso anterior.
  - La tela del tipo Lienzo Primavera, para el método de pad-dry-cure presenta la mejor adherencia de todas las telas; sin embargo así mismo presenta la mayor reducción de Zn de estas telas impregnadas por dicho método. Esto lleva a concluir, que si bien al principio se pudo presentar una adhesión alta de las nanopartículas a este tipo de tela, ésta pudo haber tenido un carácter bastante superficial, resultando en que la adherencia inicial resistió en muy poco grado el proceso de lavado, sin lograr permanecer en la tela.
  - La menor reducción del porcentaje de Zn después del lavado, se pudo constatar para la tela del tipo Lona Gaby prelavada, impregnada por el método de pad-dry-cure (lo cual se puede comprobar comparando las telas  $LGP_P$  y  $LGP_{P,L}$ ). Esto nuevamente da a concluir que este tipo de tela presenta la mejor adherencia, y, en este caso también la mejor durabilidad al lavado, inclusive habiendo sido impregnada por el método pad-dry-cure que se había considerado anteriormente de menor funcionalidad que el método de isopropanol. Igualmente también para el método de isopropanol, presenta el porcentaje más bajo de reducción de Zn, lo que reafirma su carácter

preferencial para ser considerada la mejor tela en cuanto a adherencia de las nanopartículas, aún después de haber sido sometida al proceso de lavado.

De acuerdo a la opción EDS de análisis elemental de Zn dentro del análisis de MEB, todas las telas impregnadas sin lavado presentaron porcentajes de Zn superiores al 20%. Se obtuvieron promedios de porcentaje de Zn de 38% y de 25,5%, sin y con lavado respectivamente; lo cual se asocia con la clara presencia del ZnO. Esto demuestra una impregnación considerada como positiva y apreciable de las nanopartículas en las telas de algodón.

### 3.2.2. ABSORCIÓN ATÓMICA

Se realizaron los análisis de absorción atómica a la mejor muestra de tela, en cuanto a impregnación, determinada tanto por los efectos antibacterianos y de protección UV que hayan brindado las nanopartículas presentes. Esta es la tela tipo gabardina Delta 2 crudo, cuyos resultados de determinación de Zn se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Determinación de Zinc por absorción atómica para las telas analizadas

Muestra	Concentración de Zn (mg/L)
Tela sin impregnar (blanco)	24,0
Impregnación por isopropanol	740,0
Impregnación por isopropanol. Lavado	535,0
Impregnación por pdc	415,0
Impregnación por pdc. Lavado	235,0

Se puede notar que el método de isopropanol proporciona valores más altos de concentración de Zn que el método de pdc. Para ambos métodos se obtuvieron concentraciones de Zn en las telas que denotan la presencia de las nanopartículas de ZnO. Después del lavado, la concentración de Zn se reduce de manera menos drástica para el método de isopropanol (reducción en un 27,7 %)

que para el método de pdc (reducción en un 43,4 %). Inclusive la concentración de Zn después del lavado para el método de isopropanol supera la concentración de Zn para el método pdc sin haber sido sometida al lavado.

Para el caso de Sricharussin et al. (2011) se reportan los resultados de la absorción atómica en mg/kg. Considerando que el líquido de disolución de las muestras sometidas al análisis de absorción atómica era agua destilada, se tendría valores totalmente comparables a los valores obtenidos en el presente estudio, sin necesidad de ninguna transformación adicional (p. 1039). Para este caso se obtuvieron valores desde 660 mg/L hasta 1960 mg/L aproximadamente, para después del lavado reducirse drásticamente a valores en el orden de los 20 mg/L.

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores de zinc presentes en las telas del presente estudio, rondan en el orden de los 600 mg/L en promedio, valor cercano al menor reportado para Sricharussin et al. (2011). Sin embargo, después del lavado, las telas no sufrieron una reducción tan drástica en la concentración de Zn como en el caso de Srucharussin et al. (2011), cuyo valor de 20 mg/L, obtenido después del lavado, es cercano al de las telas del presente estudio sin impregnación de nanopartículas de ZnO.

### **3.2.3. ESPECTROSCOPIA FTIR**

Al obtener el espectro mediante Espectroscopía FTIR de cada tipo de tela, utilizando muestras representativas, se logra que pueda hacerse extensivo el análisis a todas las telas de su tipo. Siendo aplicado esto para el caso de cada método de impregnación de las telas y a su vez para aquellas telas sometidas al proceso de lavado. El espectro obtenido para cada tela impregnada se comparó con el espectro de las telas sin impregnación y al resultado de restar los picos del primer espectro con respecto al segundo se comparó con el espectro de la muestra correspondiente a la síntesis  $S_{600^{\circ}, 3h}$ , que correspondió al valor más alto de coeficiente de correlación al ser comparada con el espectro de ZnO comercial. También se podría haber utilizado el espectro de cualquiera de las muestras de

ZnO que se tenían previamente, ya que, como se dijo antes, se comprobó que dichos espectros correspondían al espectro del ZnO comercial.

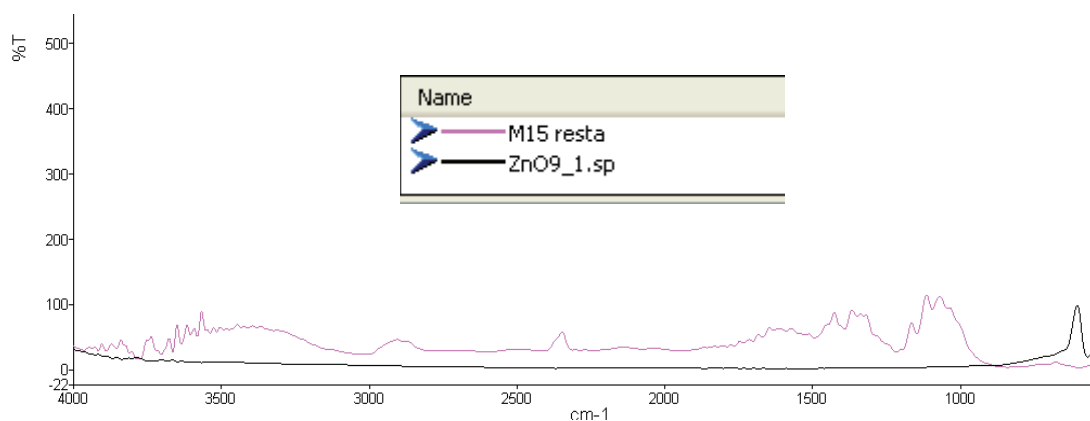
Se obtuvieron resultados como los que se muestra en la Figura 3.12. En esta figura se puede observar el espectro resultante de la resta del espectro de la muestra LGC, I, L y el espectro de la tela LGC. Este espectro resultante se comparó a su vez con el espectro de la muestra S<sub>600°, 3h</sub>. Este resultado permite emitir un criterio comparativo de una mejor adherencia de las nanopartículas, ya que una mayor coincidencia del espectro de FTIR de una tela con respecto al espectro de las nanopartículas sintetizadas, permitiría tener una idea de la presencia de dichas nanopartículas en la tela respectiva. Entonces permitirá a su vez comparativamente determinar el tipo de tela que haya presentado una mejor adhesión y además también determinar el método que haya resultado en una mejor impregnación de las nanopartículas de acuerdo a la presencia de éstas en dichas telas. Se puede realizar el mismo análisis con las telas sometidas al proceso de lavado y evaluar la permanencia de las nanopartículas para este proceso.

El mejor resultado obtenido de todas las telas fue para la muestra LGP<sub>I</sub>, correspondiente a la lona Gaby prelavada, con un valor de 0,89. Esta tela fue impregnada por el método de isopropanol y no fue sometida al proceso de lavado. La tela lona Gaby prelavada habría presentado una mejor adhesión de las nanopartículas con respecto a las otras telas, por presentar el mayor coeficiente de correlación al ser comparado su espectro con el de las nanopartículas de ZnO sintetizadas.

De acuerdo a este resultado de la comparación de los espectros, la impregnación por el método de isopropanol obtuvo en promedio valores más altos de coeficientes de correlación respecto al método pdc. En consecuencia se tendrían mejores resultados de adherencia de las nanopartículas para el método de isopropanol. Para el caso de las telas lavadas, la tela que presentó el mayor coeficiente de correlación fue la lona Gaby crudo, impregnada por el método de isopropanol, con un valor de 0,75. Igualmente se pudo notar la disminución

considerable de este valor del coeficiente de correlación para las telas que fueron sometidas al proceso de lavado.

La tela que presentó el menor coeficiente de correlación de entre las telas lavadas fue la tela 32, correspondiente al lienzo Michelle crudo, con un valor de 0,16. Esta tela fue impregnada por el método de pad-dry-cure, y el valor correspondiente del valor de coeficiente de correlación de la tela que no fue sometida al proceso de lavado fue de 0,78, dando a notar la drástica disminución de este coeficiente. Además, siendo este un valor bastante bajo con respecto a los otros valores obtenidos, da a entender que independientemente de que la adhesión podría o no haber sido efectiva al inicio, al final resultó en ser de carácter superficial al punto de no poder resistir adecuadamente en cuanto a permanencia de las nanopartículas hasta el final del proceso de lavado.



**Figura 3.12.** Comparación del espectro FTIR de la tela LGC<sub>1,1</sub> restada, con respecto al espectro de la síntesis S<sub>600°,3h</sub>.

Esto no representa un criterio cuantitativo exacto, sino más bien una referencia comparativa de la tela que haya presentado la mejor adhesión de acuerdo a la presencia de las nanopartículas de ZnO. Igualmente representa una referencia del mejor método que haya permitido una mayor impregnación en la tela, dado por la correspondencia de su espectro restado con el de las nanopartículas sintetizadas.

### **3.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS Y DE PROTECCIÓN UV DE LOS TEJIDOS DE ALGODÓN A LOS CUALES SE HAN ADHERIDO LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

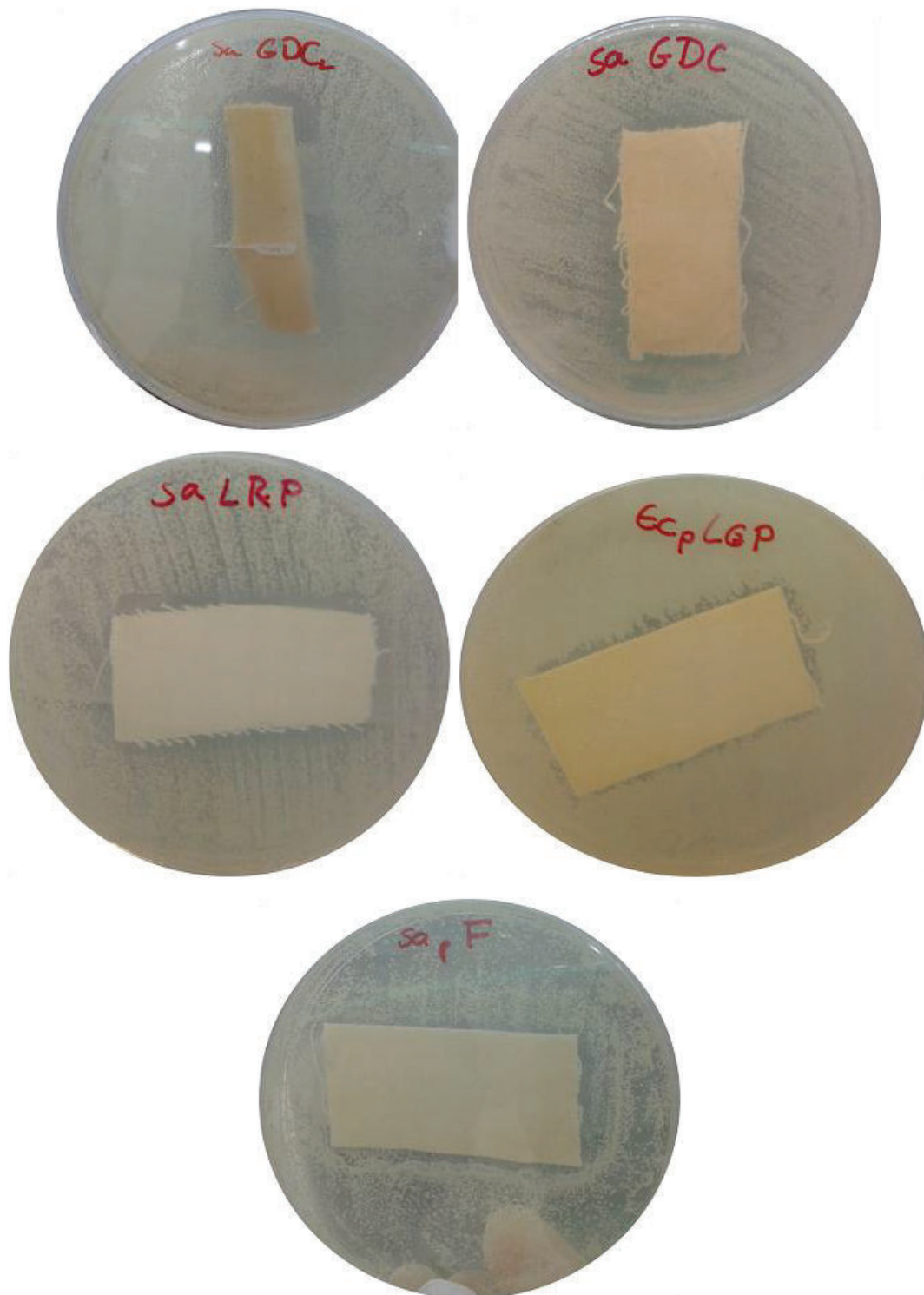
#### **3.3.1. EVALUACIÓN DE LA ACCIÓN ANTIMICROBIANA DE TEJIDOS DE ALGODÓN IMPREGNADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Como resultado de la aplicación de la Técnica AATCC 147 se obtuvo un resultado positivo para la mayoría de las telas sometidas a la evaluación de sus propiedades antimicrobianas. Para los microorganismos de prueba experimentados, Gram-positivos y Gram-negativos respectivamente: *Staphylococcus epidermidis* y *Staphylococcus aureus*; y *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli*.

Este resultado estuvo dado por la presencia de un halo de inhibición que se puede visualizar en Figura 3.13, y que se lo asocia con la acción de detención del crecimiento microbiano alrededor de las telas. En la Figura 3.13 se muestran varios de los resultados obtenidos y en la Tabla 3.4 los resultados obtenidos para todas las telas ensayadas para los microorganismos de prueba Gram-positivos y Gram-negativos.

Para la Tabla 3.4 se ha considerado como resultado positivo cualquier presencia evidente de halo de inhibición lo suficientemente claro para ser medido y superior a 1 mm, llegando a obtenerse valores hasta de 5 mm de inhibición. Los resultados negativos corresponden a la inexistencia de dicho halo de inhibición del crecimiento microbiano. En varios casos se ha reportado como resultado negativo la presencia de halos poco significativos o que hayan sido irregulares presentando dificultad de ser medidos. De manera general, se tuvo una mayor inhibición frente a la actividad de los microorganismos Gram-positivos que para los Gram-negativos experimentados.





**Figura 3.13.** Halos de inhibición en telas de los tipos: gabardina Delta crudo, lienzo Rafaela prelavada, impregnadas por el método de isopropanol y lona Gaby prelavada y Franela por el método pdc, inoculadas con *S. aureus* y *E. coli*.

**Tabla 3.4.** Resultados de la actividad antimicrobiana de las telas impregnadas

Tipo de tela	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Tipo de impregnación	Actividad antimicrobiana frente a microorganismo Gram-positivo	Actividad antimicrobiana frente a microorganismo Gram-negativo
Lienzo Primavera	98	Isopropanol	Positiva	Negativa
Lienzo Michelle crudo	125	Isopropanol	Positiva	Positiva
Lona Gaby Prelavada	260	Isopropanol	Positiva	Negativa
Lona Gaby crudo	260	Isopropanol	Positiva	Positiva
Gabardina Delta 2 crudo	238	Isopropanol	Positiva	Positiva
Gabardina Delta 2 prelavada	238	Isopropanol	Positiva	Positiva
Lienzo Rafaela prelavada	135	Isopropanol	Positiva	Negativa
Franela	137	Isopropanol	Positiva	Negativa
Lienzo Primavera	98	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Lienzo Michelle crudo	125	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Lona Gaby prelavada	260	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Lona Gaby crudo	260	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Gabardina Delta 2 crudo	238	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Gabardina Delta 2 prelavada	238	Pad-dry-cure	Positiva	Positiva
Lienzo Rafaela prelavada	135	Pad-dry-cure	Positiva	Negativa
Franela	137	Pad-dry-cure	Positiva	Negativa

Cabe recalcar que la norma AATCC 147 señala que una actividad antibacteriana es considerada aceptable cuando no existen colonias bacterianas directamente debajo de la muestra en el área de contacto, lo cual se cumplía para todas las telas ensayadas. Por lo tanto, se pudo demostrar que las nanopartículas de ZnO

impregnadas en las telas brindaron protección antimicrobiana aceptable para todas las telas de algodón ensayadas.



**Figura 3.14.** Tela LGC<sub>1,L</sub>, inoculada con el microorganismo *Staphylococcus epidermidis*

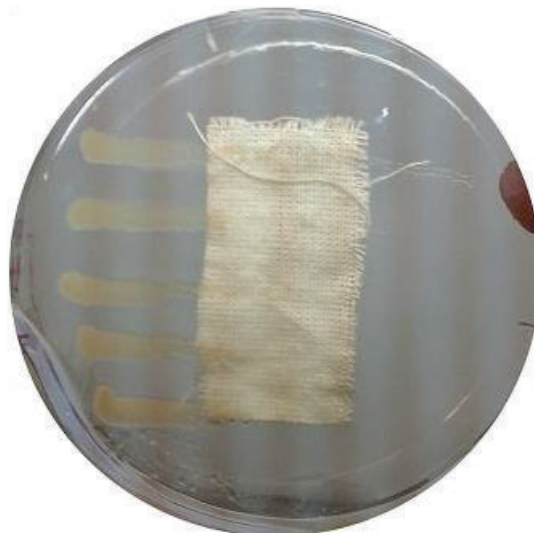
Para una parte de las telas que presentaron resultado positivo en la inhibición del crecimiento microbiano se tuvo igualmente un resultado positivo posteriormente al lavado. Esto fue mucho más notorio para la tela del tipo Gabardina Delta 2 crudo, de la cual se puede observar una foto en la anterior Figura 3.13.

Para algunas telas se obtuvo un resultado negativo de inhibición al someter las telas al proceso de lavado, como se puede apreciar en la Figura 3.14. Este resultado negativo está dado por la presencia ininterrumpida de los microorganismos a lo largo de la tela, pasando por encima de ella, sin existir un halo de inhibición que tenga este crecimiento microbiano.

Para las telas en las cuales no se tuvo resultado positivo en la inhibición del crecimiento microbiano antes del lavado, no tenía lugar realizar las pruebas antimicrobianas después del lavado. En general, se pudo apreciar que la inhibición en las telas no lavadas fue mayor que la de las telas lavadas. Si bien en muchos casos este resultado no fue lo suficientemente apreciable como para

reportarlo como positivo, da una idea de la afectación en las propiedades antimicrobianas que habrían sufrido las telas por el lavado, habiendo disminuido la concentración de nanopartículas presentes que brindarían a la tela un mayor efecto de protección antimicrobiana.

En ciertas telas se pudo notar una inhibición confinada a ciertas zonas de la tela, lo que sugiere que la impregnación de las nanopartículas pudiera no haber sido completamente uniforme. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 3.15, correspondiente a la tela LMC<sub>1</sub>. Al extremo derecho de la tela no se nota un crecimiento apreciable de las colonias de microorganismos, mientras que en la parte izquierda se nota un crecimiento mucho más claro de microorganismos.



**Figura 3.15.** Tela LMC<sub>1</sub> inoculada con el microorganismo *Klebsiella pneumoniae*

Para este tipo de evaluaciones antimicrobianas se han reportado estudios para los cuales se obtienen a la par resultados positivos y negativos, dependiendo de factores como la concentración de la sustancia antimicrobiana, y no sólo ha sucedido para el caso del ZnO. Lorenz et al. (2012), por ejemplo, investigó la liberación de plata en ocho diferentes textiles disponibles comercialmente que contenían plata, durante un ciclo de lavado y enjuague. Tres de los textiles contenían plata nanoparticulada (etiquetada o confirmado por la información de

los fabricantes), otra tela utilizaba hilo de plata metálica y cuatro contenían plata pero de forma no declarada.

Para este estudio de Lorenz et al. (2012), la funcionalidad antimicrobiana de los textiles se evaluó antes y después del lavado y las nanopartículas se encontraron principalmente en una forma altamente aglomerada. Los identificados como nanotextiles mostraron la mayor actividad antimicrobiana, mientras que algunos de los otros textiles, por ejemplo el del hilo de plata y el que tenía menor contenido de plata, no redujeron el crecimiento de bacterias en absoluto. Es decir, para concentraciones de plata de 1% en peso se obtuvieron resultados negativos de inhibición, frente al microorganismo de prueba *K. pneumoniae*, mientras que para concentraciones del 5% en peso de Ag se obtuvieron resultados positivos (p. 820).

Al contrastar los resultados del presente estudio con otros estudios, por ejemplo con el realizado por Sricharussin et al. (2011), se puede apreciar cierta similitud en los resultados de inhibición de crecimiento antimicrobiano obtenidos, pero sin llegar a tener tan alto efecto de inhibición dado por los mm de inhibición que en este estudio llegan a un promedio de 10 mm antes del lavado y de 7 mm posteriormente al lavado, a pesar de que no se muestran fotografías de la inhibición obtenida en las telas (pp. 1039-1040). En este trabajo se alcanzó un máximo de 5 mm de inhibición, y teniendo una disminución más drástica del espesor del halo de inhibición después del lavado. Se debe considerar que no se especifica cómo se realiza la medición de la zona de inhibición, es decir no se reporta si los milímetros de inhibición se han considerado tomando en cuenta el borde exterior de la tela o se ha incluido también la zona correspondiente a la ubicación de la tela. Este análisis se detallará también más adelante con el estudio de Rajendran et al. (2010).

Sricharussin et al. (2011), evalúan la actividad antimicrobiana de telas de algodón impregnadas con nanopartículas, en base a la norma AATCC 147, frente a *S. aureus*, obteniéndose un resultado positivo, reportándose datos de la zona claramente inhibida. A pesar de que después del lavado la cantidad de Zn

disminuye drásticamente (medido por espectroscopía de absorción atómica), se mantuvo una considerable actividad antibacteriana. La forma del ZnO para este caso no muestra efectos considerables sobre las propiedades antibacterianas (p. 1040).

Por lo general, la evaluación de las propiedades antimicrobianas de los tejidos con nanopartículas de ZnO se realiza mediante la comparación del crecimiento de microorganismos entre el tejido original (tejido de control) y el tejido tratado con las nanopartículas. El objetivo de esta evaluación es determinar la actividad bacteriostática de los materiales textiles a ser evaluados. Por ejemplo, para el caso de Perelshtein et al. (2009), se buscó llegar a determinar la mínima concentración de nanopartículas de ZnO que presenten aún actividad antibacteriana. Esto es, una concentración mínima eficaz de las nanopartículas que habiendo sido depositadas en la tela por irradiación ultrasónica, sigan mostrando actividad antibacteriana frente a los microorganismos de prueba que en este caso fueron *E. coli* y *S. aureus*. Se demostró un efecto bactericida significativo, aún en telas recubiertas con un 0,75% en peso de nanopartículas. Igualmente se llegó a concluir que se tenía una mayor actividad antibacteriana conforme disminuía el tamaño de partícula (p. 363).

Se puede notar en el caso de Sricharussin et al. (2011) que igualmente habiéndose impregnado las telas por un procedimiento similar de pad-dry-cure y habiéndose realizado la evaluación antimicrobiana basado en el mismo proceso sugerido por la Norma AATCC 147, se obtuvieron siempre en este caso resultados positivos para la actividad antimicrobiana, aun posteriormente al lavado (p. 1040). Entre las diferencias de la metodología utilizada en este estudio se pueden citar, la obtención de las nanopartículas, realizada utilizando suspensiones con etanol y acetato de zinc para obtener respectivamente nanopartículas de ZnO con forma de varilla, esférica y multipétalo, con tamaños de 120 nm. Los tipos de telas utilizadas y su configuración también fueron diferentes. A continuación se resumen varias de las características de este estudio:

- Después del lavado la actividad antibacteriana fue ligeramente inferior que la de las telas no lavadas.
- La síntesis de las suspensiones de nanopartículas utilizadas se realizó por tres métodos diferentes al método de Pechini, utilizando etanol y acetato de zinc.
- La aplicación de las nanopartículas en la tela se realizó por el método análogo al denominado como pad-dry-cure.
- Las telas utilizadas para este estudio fueron 100% algodón, de gramaje de 140 g/m<sup>2</sup> sin apresto (desengomadas) y lavadas (fregadas).

En este estudio igualmente se concluye que las nanopartículas no se adherieron convenientemente a las telas sufriendo una drástica disminución después de las pruebas de lavado. Sin embargo los efectos de las nanopartículas en cuanto a protección antimicrobiana y UV no se pierden de manera dramática, lo que lleva a creer que estas propiedades también estaban inicialmente influidas por las características de las telas utilizadas. En este caso no se utiliza un aglutinante o algún otro agente para fomentar la adherencia.

Por otra parte, para el caso del estudio de Rajendran et al. (2010), también se utilizó el método pad-dry-cure para la impregnación. Se realizó la evaluación de la actividad antimicrobiana por el mismo método de difusión en agar de acuerdo a los lineamientos de la Norma AATCC. Se obtuvieron resultados antibacterianos positivos contra cepas utilizadas de *S. aureus* y *E. coli*, al igual que en el presente estudio, y se notó también mayor actividad antibacteriana de las telas tratadas frente a las que no lo fueron. Además se reportó que las nanopartículas utilizadas analizadas por MEB tenían una forma más o menos esférica y que éstas fueron obtenidas por un método químico húmedo utilizando nitrato de zinc e hidróxido de sodio como precursores y almidón soluble como agente estabilizador. Habiéndose obtenido un rango de tamaños de 60 a 75 nm.

El análisis MEB realizado para las telas mostró la presencia de las nanopartículas incorporadas en los tejidos tratados, que no aparecían en los tejidos de control. Las telas utilizadas fueron 100% algodón, tejidos de peso medio, de ligamentos tipo tafetán, con rendimientos de 75,3 g/m<sup>2</sup>. Las pruebas de durabilidad al lavado

llevadas a cabo con los tejidos de ensayo para este caso mostraron que se mantuvo una significativa actividad antimicrobiana en los tejidos impregnados. Sin embargo, dicha actividad antimicrobiana fue desapareciendo conforme se sometía a más lavados sucesivos. Los tejidos no impregnados no fueron sometidos a procesos de lavado ya que no tenían desde el inicio ninguna actividad antibacteriana.

De acuerdo al estudio de Rajendran et al. (2010) se debe considerar que para nanopartículas de ZnO más pequeñas se necesitarán más partículas para cubrir una colonia bacteriana que tiene un tamaño aproximado de 2  $\mu\text{m}$ , lo que resultará a su vez en la generación de un mayor número de especies de oxígeno (liberados de ZnO en la superficie de la colonia), que matarán las bacterias de manera más eficiente. Tomando en cuenta que las nanopartículas utilizadas por Rajendran et al. (2010) tenían un tamaño mayor (60-75 nm) al de las nanopartículas del presente estudio (23 nm), lo anterior sugiere que sería necesario utilizar una concentración mayor de nanopartículas para conseguir un mayor efecto de protección antimicrobiana (p. 207).

También se debe tomar en cuenta que para este caso de Rajendran et al. (2010), realizaron el desarrollo de telas antimicrobianas de algodón utilizando un método químico húmedo para la síntesis de las nanopartículas de ZnO, utilizando nitrato de zinc e hidróxido de sodio como precursores y almidón soluble como agente estabilizante, en diferentes concentraciones. De acuerdo a lo que se señala, luego de la disolución y de añadir hidróxido de sodio, y habiendo permitido reaccionar, sedimentar, centrifugar, se lavaron las nanopartículas para eliminar los subproductos, dándose la conversión completa del hidróxido de zinc en óxido de zinc durante el secado de las nanopartículas (p.203).

En este estudio de Rajendran et al. (2010) se tiene un reporte de zonas de inhibición de hasta 6 cm, pero que en este caso corresponden a un diámetro medido de toda el área de inhibición que incluye además a la tela, que está en medio de la inhibición. Es decir, el resultado de inhibición de Rajendran et al.



(2010), comparable al estudio realizado en este trabajo, estaría dentro de un rango aproximado de 1 a 8 mm de inhibición.

**Tabla 3.5.** Comparación actividad antibacteriana: varios autores

Autor	Gramaje de tela (g/m <sup>2</sup> )	Tamaño Partícula (nm)	ZnO g/100 ml	Método impregnación	M/o	Resultado (mm de inhibición)
Salas, Guerrero	98, 125, 135, 137, 238 y 260	23	5	Isopropanol	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	(+) 1.5
			2	PDC		(+) 2.2
Rajendran et al. (2010)	75,3	60 – 75 nm	2	PDC	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	(+) 5.2 (+) 3.3
Sricharussin et al. (2011)	140	120nm (cristales)	2	PDC	AATCC 147 ( <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i> )	11 (L: 8)
		NA	NA	Sin impregnar		5 (L: 5)
Issa et al. (2013)	220	20	3-4	Irradiación ultrasonido	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	+
Perelshtein et al. (2009)	70	30	0,75	Irradiación ultrasonido	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	+ (1 h) + (3 h)
Lorenz et al. (2012)	NA	NA	Ag: 1 Ag: 5	Telas comerciales impregnadas	<i>K. pneumoniae</i>	- +
Shateri (2013)	No define el gramaje	200	13,3	Rx in situ con la tela sumergida	<i>K. pneumoniae</i>	+

NA: No aplica. No es un estudio realizado a telas, son nanopartículas comerciales, etc.

M/o: Microorganismo

Al igual que en el caso de Sricharussin et al. (2011), como se mencionó anteriormente, se debe considerar si se está reportando la inhibición como un radio o un diámetro, y si está medido desde el centro de la muestra colocada. En la norma AATCC se define a la zona de inhibición como una superficie clara que no muestre ningún crecimiento del microorganismo sembrado, sobre la superficie

de un medio agar de crecimiento, en las proximidades de las fronteras del espécimen colocado en contacto directo con esta superficie del agar. La zona de inhibición se produce como resultado de la difusión del agente antimicrobiano de la muestra.

En resumen, entre las principales diferencias con los dos estudios citados anteriormente, se puede citar:

- Se utilizaron otro tipo de telas que diferían en el gramaje y en el tratamiento previo que se les daba a las telas antes de ser sometidas a la impregnación. Para el caso de Sricharussin et al. (2011) se utilizaron telas de gramaje 140 g/m<sup>2</sup>, descoladas y fregadas (lavadas). Para el caso de Rajendran et al. (2010), se utilizaron telas tejidas con un gramaje de 75,3 g/m<sup>2</sup>.
- Los métodos de síntesis y las correspondientes características de las nanopartículas utilizadas. Sricharussin et al. (2011) sintetiza las nanopartículas utilizando suspensiones con etanol y acetato de zinc, obteniendo formas de varilla, esférica y multipétalo, alcanzando tamaños de 120 nm. Rajendran et al. (2010) en cambio obtiene formas más o menos esféricas obtenidas por un método químico húmedo logrando un rango de tamaños de 60 a 75 nm.

Para los autores citados en la tabla anterior, los métodos de síntesis fueron: Pechini para el presente estudio, uno denominado como Wet (húmedo) para Sricharussin et al. (2011). Para Issa et al. (2013) se utilizó un método de impregnación in situ en las mismas telas, al igual que para Shateri (2013). Mientras que para Perelshtein et al. (2009) y para y Lorenz et al. (2012) se trata de estudios realizados con nanopartículas comerciales.

Asimismo, se puede explicar la discrepancia en cuanto a los resultados negativos obtenidos principalmente porque las nanopartículas sintetizadas pueden haberse concentrado en zonas específicas de la tela impregnada, ocasionando una aglomeración de las mismas, que pudo afectar globalmente a la actividad antimicrobiana que posteriormente tendrían las telas. Este factor se descartaría parcialmente a través de la similitud de los resultados de la evaluación de los

espectros UV-Vis en diferentes regiones de la tela. En la Tabla 3.5 se comparan los resultados de actividad antibacteriana obtenidos con los de otros autores.

### **3.3.2. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES UV DE LOS TEJIDOS DE ALGODÓN IMPREGNADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

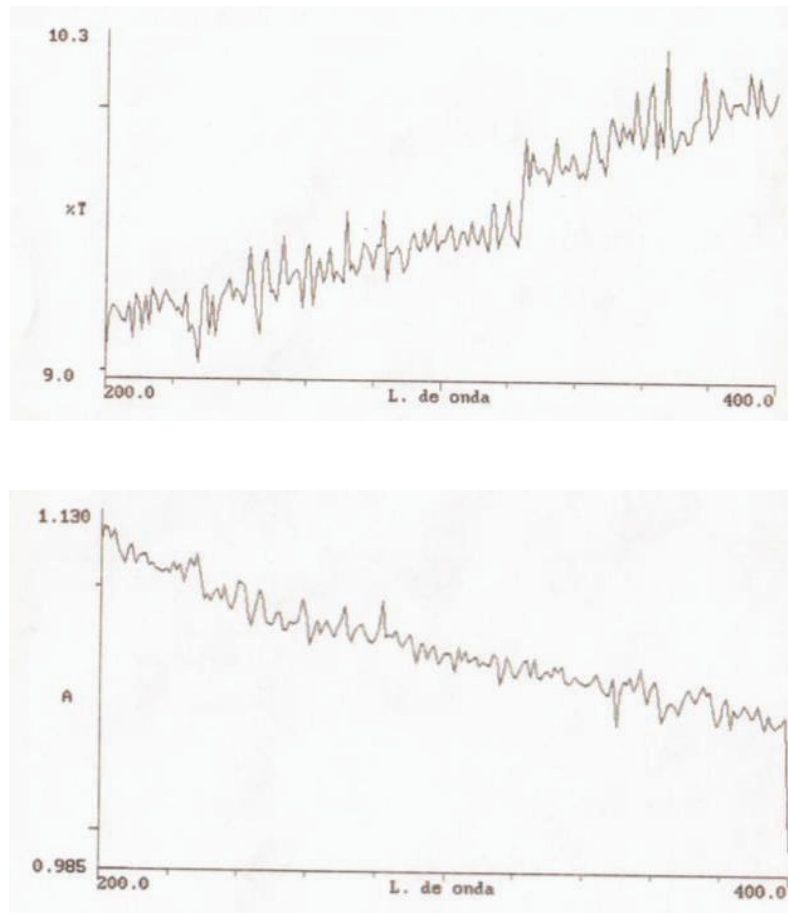
Para evaluar las propiedades UV de los tejidos de algodón con nanopartículas de ZnO se realizaron análisis de espectroscopía de absorción utilizando un espectrofotómetro Genesys 10s UV-Vis. En la figura 3.16 se muestran los perfiles UV que se obtuvieron en este equipo para tejidos no tratados, tanto para la absorción como para la transmisión.

En la figura 3.17 se muestran perfiles UV obtenidos de tejidos tratados con nanopartículas impregnadas por el método de isopropanol. En la figura 3.18 se muestran perfiles UV de tejidos impregnados por el método de isopropanol sometidos posteriormente al proceso de lavado. Por su parte en la Figura 3.19 se muestran los perfiles UV de tejidos tratados con nanopartículas impregnadas por el método de pad-dry-cure. Finalmente en la Figura 3.20 se muestran perfiles UV que se obtuvieron de tejidos impregnados por el método de pad-dry-cure, sometidos posteriormente al proceso de lavado.

Para las gráficas de transmitancia mostradas en las figuras 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20 se puede observar una tendencia de curva creciente. La transmisión para todas las telas es menor para las longitudes de onda más bajas y va aumentando conforme aumenta la longitud de onda del espectro respectivamente. Las gráficas de absorción muestran la tendencia inversa.

Los resultados obtenidos por medio del análisis de espectroscopía UV por una parte sugieren que la variación considerable de la protección UV que presentaron las telas ensayadas se podría asociar directamente con la mayor o menor presencia de las nanopartículas de ZnO en las mismas. Esto diferenciaría principalmente a todas las telas del mismo tipo, lo cual a su vez estaría regido por

el método de impregnación que permitió una mayor o menor adherencia en cada caso y por el tipo de tela, que de acuerdo a su estructura favoreció en mayor o menor grado la impregnación.

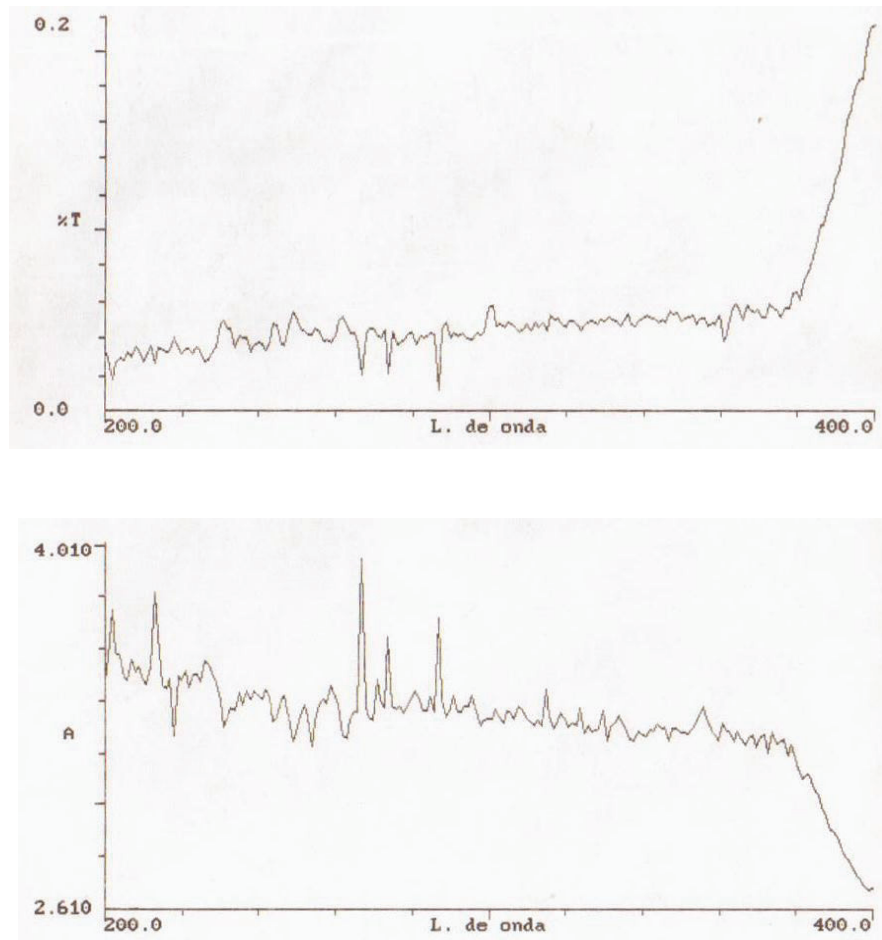


**Figura 3.16.** Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LMC sin impregnación

En base a este razonamiento también se puede inferir de forma referencial la presencia de nanopartículas de ZnO en un cierto tipo de tela de acuerdo con el efecto de protección UV que ésta presente. Este efecto está determinado por su factor de protección UPF.

También se puede de esta manera establecer el método que brinda los mejores

resultados de impregnación. Asimismo se puede determinar la tela que presentó una mejor capacidad de adherencia de las nanopartículas.

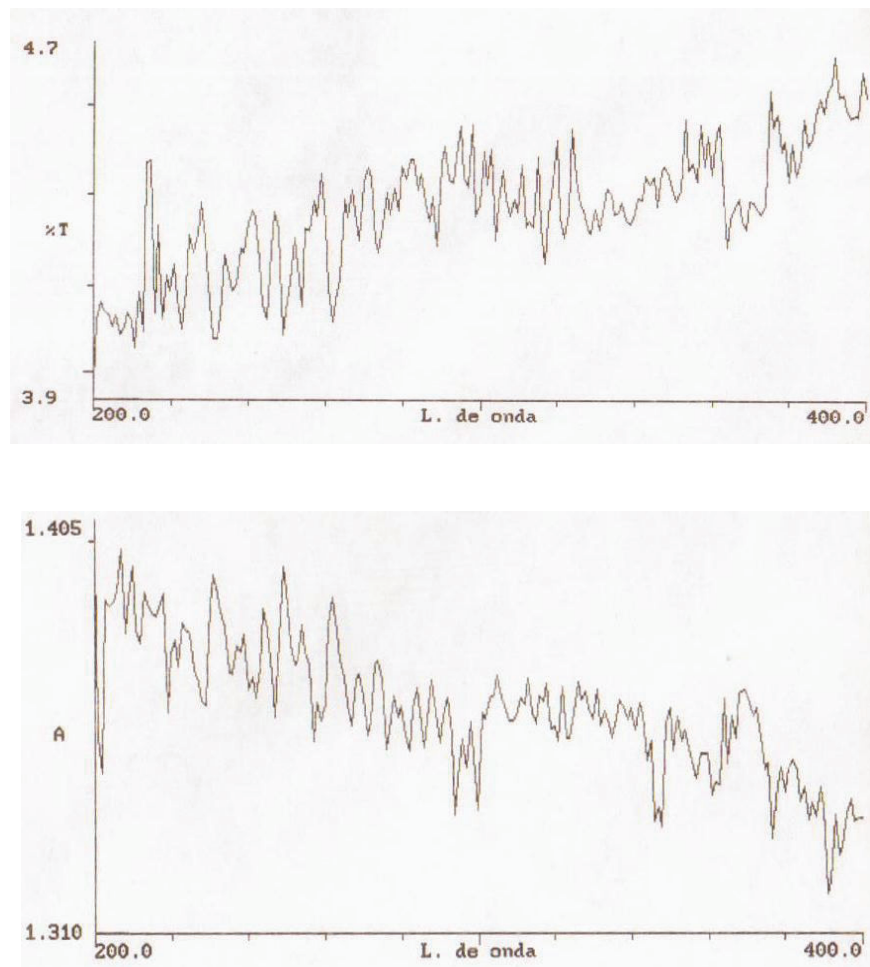


**Figura 3.17.** Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LGP<sub>1</sub>

Se tomaron correspondientemente datos de la transmitancia a través de cada uno de los tejidos de prueba, valores que fueron obtenidos por espectroscopía UV. Estos datos se tomaron entre las longitudes de onda de 290 y 400 nm en intervalos de 5 nm.

Se obtuvieron en primera instancia los valores de las transmitancias UVA y UVB, y posteriormente se calculó la transmitancia UVR. Esta transmitancia UVR está definida como la media aritmética de las transmitancias en las longitudes de onda

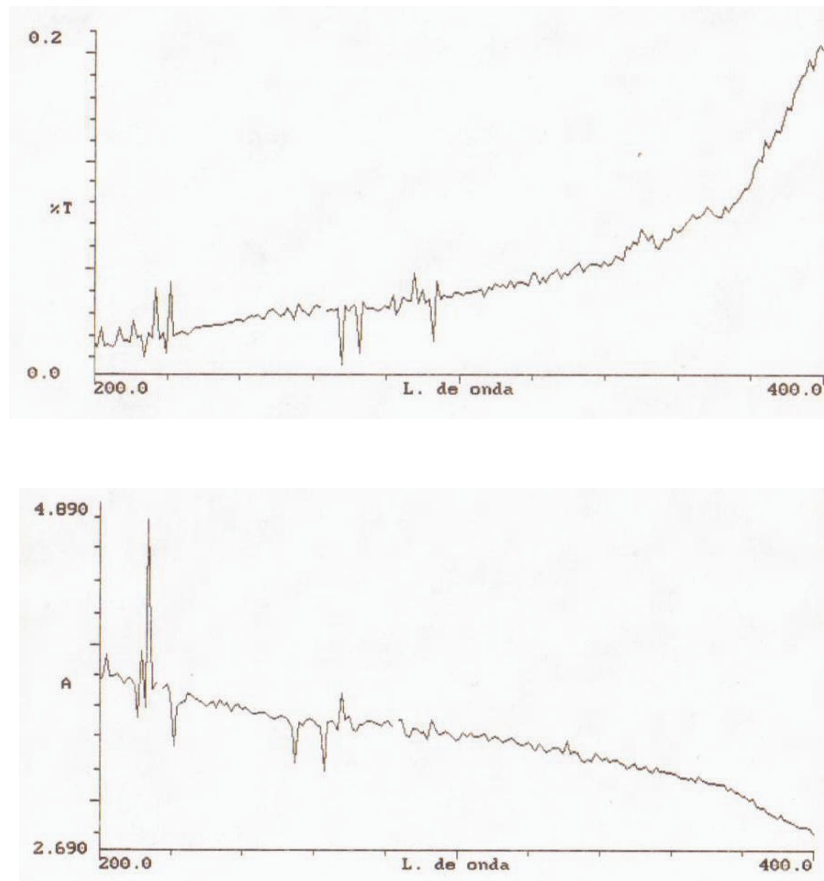
del espectro ultravioleta. Finalmente se calcularon los factores de protección ultravioleta. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.6, en la cual se puede comparar el valor de UPF para todas las telas impregnadas, antes y después de la impregnación, e igualmente después de haber sido sometidas al proceso de lavado.



**Figura 3.18.** Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra LP<sub>1,L</sub>

Se puede decir que una buena parte de los tejidos de algodón con las nanopartículas adheridas por el método de isopropanol bloquean parte de la radiación UV. Solamente una tela de las ocho evaluadas (LP) transmite una cantidad de radiación considerablemente elevada, por encima del 6,7% que,

según la norma AS/NZ 4339:1996, es la transmisión mínima para que el tejido se pueda considerar protector.

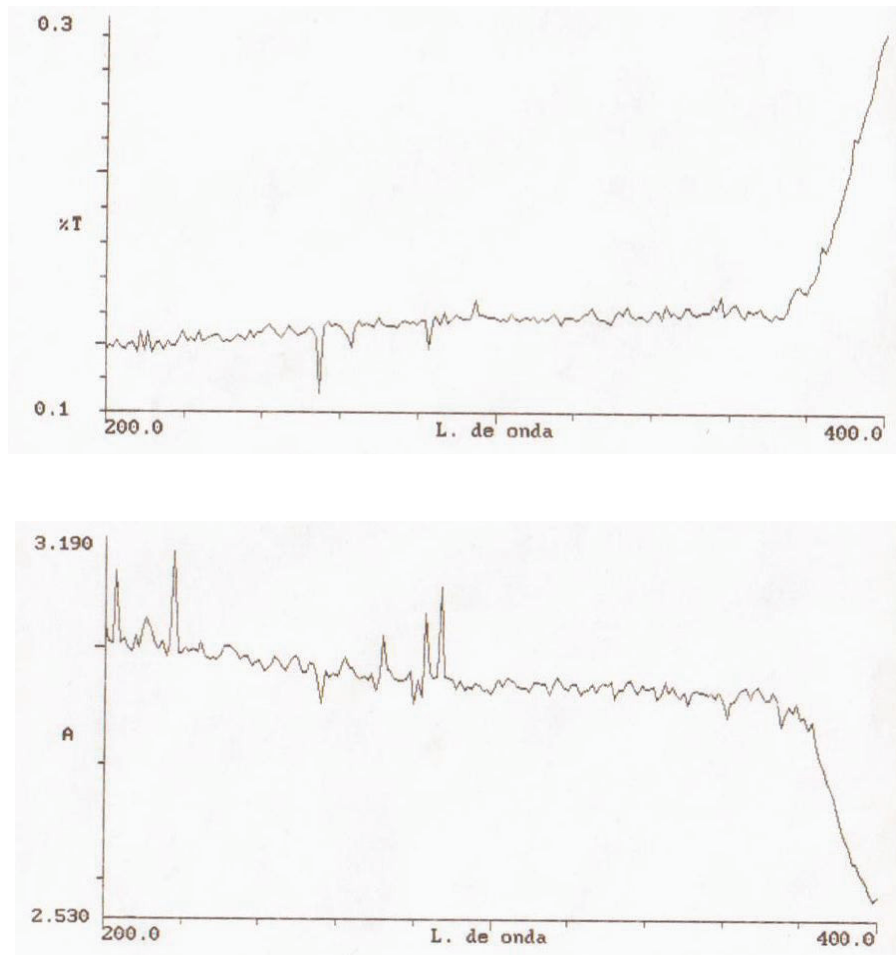


**Figura 3.19.** Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra de LGC<sub>p</sub>

Luego, la tela del tipo lienzo Rafaela prelavada levemente se acerca a este valor más que las otras cuatro telas que presentan un valor de transmitancia muy baja. La mayor parte de estos tejidos de algodón evaluados se pueden por tanto considerar como protectores al transmitir una cantidad de radiación muy por debajo del valor establecido del 6,7%. En la Tabla 3.7 se resumen los valores de UPF obtenidos para las telas impregnadas por el método pad-dry-cure.

Igualmente para el caso de la Tabla 3.7, la mayoría de los tejidos de algodón con las nanopartículas adheridas por el método de pad-dry-cure bloquean parte de la radiación UV considerablemente por debajo del valor de 6,7% establecido como el

mínimo para ser considerados adecuadamente como protectores. Al igual que en la impregnación con isopropanol, se debe exceptuar únicamente el lienzo Primavera.



**Figura 3.20.** Espectros de transmitancia y absorbancia para una muestra  $LGP_{P,L}$

Comparando los valores de transmisión entre ambos métodos se tiene en promedio valores levemente más altos para las telas impregnadas por el método de isopropanol que para las telas impregnadas por el método pad-dry-cure. Esto sugeriría en primera instancia que el método de pad-dry-cure proporcionó una mejor impregnación de las nanopartículas que se ve reflejado en una menor cantidad de transmisión de la radiación a través de las telas. Sin embargo, se



debe analizar el valor del factor de protección UV: UPF, lo que se hará posteriormente.

**Tabla 3.6.** Valores de UPF de las muestras de tela impregnadas por el método con isopropanol analizadas por espectrofotometría UV-Vis

Tipo de tela	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	UPF Sin impregnación	UPF Impregnación	UPF Impregnación post lavado
Lienzo Primavera	98	0,17	0,22	0,26
Lienzo Michelle crudo	125	0,1	0,25	0,11
Lona Gaby Prelavada	260	2,09	27,92	28
Lona Gaby crudo	260	2,1	70,16	60,05
Gabardina Delta 2 crudo	238	45,79	171,62	161,24
Gabardina Delta 2 prelavada	238	1,78	4,43	4,05
Lienzo Rafaela prelavada	135	0,22	0,29	0,35
Franela	137	0,32	1,96	1,44

El valor del UPF está íntimamente relacionado a los valores de transmisión, debido a que precisamente el cálculo del UPF se realiza en base a los datos de transmisión obtenidos. De acuerdo a los valores límite de transmisión media para cada nivel de protección, dados por la norma AS/NZ 4339:1996, para la mayoría de los casos se consiguieron transmisiones  $T_{UVR}$  medias por debajo del valor de 6,7%, lo cual se llega a considerar como una buena protección. En numerosas telas se alcanzaron transmisiones consideradas como muy buena protección (por debajo del valor de 4,1%) y casi el 40% de los tejidos ensayados inclusive

presentaron transmisiones inferiores al 2,5% lo que es considerado como una excelente protección.

Por lo tanto, los tejidos ensayados presentarán sobresalientes características protectoras ya que bloquean en una mayor proporción la radiación de las zonas más nocivas, sin que tenga mayor importancia el hecho de permitir un paso mayor de la radiación en las zonas correspondientes a longitudes altas. Este efecto se puede visualizar en el valor que se obtiene para el UPF. En este sentido, la fórmula del UPF da un peso mucho mayor a las transmisiones en las zonas de las longitudes bajas del espectro ultravioleta dado que presentan un efecto más perjudicial para la piel, y por otra parte considera en un grado bastante menor las transmisiones de longitudes altas.

A continuación se analizarán e interpretarán los valores más representativos de UPF obtenidos para las telas sin impregnación, para las telas impregnadas por ambos métodos y finalmente para las telas sometidas al proceso de lavado. Asimismo se analizarán los cambios o variaciones más representativos en los valores de UPF.

Según se aprecia en las tablas 3.6 y 3.7, el mayor valor de UPF corresponde al dato de la tela del tipo gabardina Delta 2 crudo para los dos tipos de impregnación experimentados, con valores de UPF de 171,62 y 197,32 para el método de isopropanol y pdc, respectivamente, sin haber sido sometidas al proceso de lavado, y con valores de 161,24 y 152,85, respectivamente habiendo sido sometidas al lavado. Estos valores superan ampliamente el valor de UPF de 40 sobre el cual se considera que el tejido presenta una excelente protección UV. Como se puede notar, para el caso de esta tela, se tuvo un mayor valor inicial de UPF para la impregnación por el método de pad-dry-cure, pero después del lavado se tuvo una disminución más drástica para este tipo de impregnación. En este caso se alcanzó un valor de UPF menor inclusive que el obtenido para la tela lavada impregnada por el método de isopropanol. Este hecho permitiría equiparar la eficiencia del método del isopropanol ante el método de pad-dry-cure.

**Tabla 3.7.** Resumen de los valores de UPF de las muestras de tela impregnadas por el método de pad-dry-cure analizadas por espectrofotometría UV-Vis

Tipo de tela	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	UPF Sin impregnación	UPF Impregnación	UPF Impregnación post lavado
Lienzo Primavera	98	0,17	1,14	0,11
Lienzo Michelle crudo	125	0,1	0,2	0,53
Lona Gaby prelavada	260	2,09	30,86	23,33
Lona Gaby crudo	260	2,1	34,28	28,58
Gabardina Delta 2 crudo	238	45,79	197,32	152,85
Gabardina Delta 2 prelavada	238	1,78	4,05	3,02
Lienzo Rafaela prelavada	135	0,22	0,32	0,27
Franela	137	0,32	1,72	1,55

Por otra parte, para varios tejidos de algodón sin ningún tratamiento de adherencia de las nanopartículas, se puede notar que se tiene una actividad de protección UV considerable. Es decir, dichas telas presentan cierta protección UV sin haber sido impregnadas con nanopartículas. Sin embargo igualmente aumentan en gran manera su capacidad de protección UV al adherirse las nanopartículas. Se puede notar también que se tienen variaciones considerables de los valores de UPF obtenidos para todos los tipos de tela y por ambos métodos de impregnación. Sin embargo, para todos los casos ensayados se tuvo siempre una mejora notoria de la protección UV, en unos casos mucho más marcada que en otros.

Los valores más bajos de protección UV se reportaron para las telas de los tipos lienzo: Primavera, Rafaela, y Michelle crudo, para ambos métodos de impregnación. Aumentó el valor de UPF para las telas del tipo Franela, teniéndose finalmente un aumento más significativo para las telas del tipo gabardina Delta 2 prelavada.

Con respecto a los valores de UPF obtenidos después de las pruebas de lavado, se puede notar que para todos los casos se tiene una reducción de este valor, que en muchos casos no es considerable y que no resulta ser crítica hasta el punto de aproximarse al valor original de UPF de la tela sin impregnar. El proceso de lavado, sin embargo, muestra haber tenido una reducción mayor para unas telas más que para otras, como se puede diferenciar con los valores pre y pos lavado para las telas de los tipos lienzo primavera impregnadas por ambos métodos por ejemplo.

El mayor aumento de protección UV, dado por la mayor relación de incremento del valor de UPF (calculado dividiendo el valor final para el inicial) se da para las telas del tipo lona Gaby prelavada y crudo. Llega a ser más de diez veces del valor inicial de UPF de las telas sin impregnar, para ambos métodos de impregnación; inclusive llegando a ser casi 35 veces el valor inicial de UPF para la tela lona Gaby crudo impregnada por el método de isopropanol. Con esto se puede concluir que estas telas presentan la mejor capacidad de adherencia de las nanopartículas de tal manera de haberles provisto de la mejora más notoria y pronunciada de sus propiedades de protección UV. Mientras tanto, la tela que presentó los mayores valores de protección UV como ya se dijo, fue la tela gabardina Delta 2 crudo, presentando así la mejor resistencia al paso de la luz UV de todas las telas experimentadas.

También destacan los aumentos en los valores de UPF de las telas de los tipos LGC y LGP impregnadas por ambos métodos. En estos casos se alcanzan valores UPF cercanos a 30, encontrándose dentro del rango de UPF considerado como muy buena protección (entre 25 y 40). Sobresale el valor de 70,16 para la LGC<sub>i</sub>, impregnada por el método de isopropanol, llegando a considerarse como

excelente protección (superior a 40). Existe una variación considerable de los valores de UPF de esta tela, de acuerdo al método de impregnación. Para este tipo de tela el método de isopropanol presentó una adherencia considerablemente mejorada de las nanopartículas al evidenciarse una mayor presencia de estas por el efecto que brindan (mayor valor de UPF).

Algaba, I. (2004), relaciona el UPF de artículos textiles de algodón elaborados con fibras celulósicas de algodón, Modal y Modal Sun, con parámetros estructurales de estos tejidos que han sido generalmente utilizados en su definición técnica como son el espesor y el peso por unidad de superficie. Al comparar los resultados del presente estudio en cuanto a protección UV, con los obtenidos por Algaba, I. (2004), se puede notar que se obtuvieron resultados similares en cuanto a la tendencia de los espectros de absorción y de transmisión para las telas evaluadas. Los valores de transmisión UVR y de UPF se muestran dentro de los mismos rangos, considerados como aceptables para estudios de esta naturaleza.

Por ejemplo, en Algaba, I. (2004) se reportan resultados de UPF mayoritariamente en el orden de 5 para el algodón, de 10 para la fibra celulósica Modal, y de 70 en promedio para la fibra Modal Sun. Comparando con el algodón, en el presente estudio se obtuvieron resultados en promedio cercanos a 5, valor obtenido por Algaba, I. Sin embargo, el UPF de varias telas impregnadas mencionadas anteriormente alcanzó valores superiores a las fibras Modal y Modal Sun. Por ello puede considerarse que se consiguió mejorar las propiedades de las telas de algodón hasta igualar o inclusive superar las propiedades de otras fibras celulósicas.

Para el caso de Sricharussin et al. (2011), se analiza la protección UV en base a los datos de transmisión obtenidos del espectro correspondiente. Se reporta en este caso una transmisión del 100% para todas las longitudes de onda para las telas sin impregnar. La presencia de ZnO proporciona una disminución en la transmisión UV para todas las telas impregnadas, sobre todo más marcada en la región UVB, y siendo muy baja para la región más allá de los 370 nm.

Además, las telas impregnadas con nanopartículas esféricas tienen el menor porcentaje de transmisión, rondando un promedio de 30%, concluyendo que esta forma de las nanopartículas de ZnO muestra las mejores propiedades de bloqueo UV para las telas de algodón. Por su parte, la menor capacidad de protección UV correspondió a las formas multipétalo y nanovarillas. Esto se explica por la cantidad de ZnO presente en la superficie de las telas impregnadas o por la distribución de la orientación de estas formas (p. 1039-1040).

Para este caso de Sricharussin et al. (2011) la cantidad de Zn en la superficie de las telas decrece dramáticamente, lo cual se explica en este artículo que se debe a que las nanopartículas de ZnO no están covalentemente injertadas a la superficie de la tela. Sin embargo, se señala finalmente que la eficacia en la protección contra la radiación UV de las telas después del lavado se mantuvo aún alrededor de valores de transmitancia del 50% (p. 1040).

Al comparar los resultados de Sricharussin et al. (2011) con los obtenidos en el presente estudio, se puede observar que para las gráficas obtenidas de transmisión se tienen de manera general para las telas impregnadas valores mucho más bajos de transmisión que los de Sricharussin et al. (2011). Esto refleja que se ha conseguido una protección UV mucho más alta; y aún esta tendencia se mantiene para las telas impregnadas después de haber sido lavadas.

También se han obtenido para el presente estudio resultados significativamente aventajados con respecto a Becheri et al. (2008), quienes estudiaron la aplicación de nanopartículas de ZnO a través de algodón ( $146 \text{ g/m}^2$ ) y en lana respectivamente, para su blindaje. En este caso se evaluó la eficacia del tratamiento a través de espectrofotometría UV-Vis y el cálculo del factor de protección UV (UPF). De acuerdo al  $UPF_A$  calculado para este caso (4,92), que es significativamente menor que el valor estándar para ser clasificado como excelente protección UV, no se obtiene una excelente protección UV. Se confirma la protección contra la radiación UV producida por el tratamiento de las telas con el ZnO nanoparticulado. Sin embargo, se declara que este efecto puede ser mejorado seleccionando una tela más compacta, seleccionando otro tipo de

material como polyester, o usando un procedimiento diferente para el curado de las telas con la dispersión de ZnO (p 680).

### **3.3.3. EVALUACIÓN GLOBAL DE LA ADHERENCIA Y PERMANENCIA EN LOS TEJIDOS DE ALGODÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC**

Para evaluar globalmente la adherencia y permanencia de las nanopartículas de ZnO en los tejidos de algodón se procede a continuación a analizar cada uno de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas experimentales utilizadas en este estudio. La información inicial podría ser referencial, pero luego se verificará de acuerdo al análisis determinante de los efectos de mejora de propiedades que manifiestan la efectiva presencia de las nanopartículas en las telas de algodón.

La adherencia y la permanencia posterior al lavado de las nanopartículas de ZnO en las telas se evaluó en primera instancia en base a los análisis instrumentales de MEB, AA y FTIR, dando como resultado una disminución considerable de la concentración de Zn que se hizo más evidente en los resultados de la opción EDS del análisis MEB, e igualmente en los análisis comparativos de los espectros FTIR a través de los valores obtenidos de coeficientes de correlación. Además, se hizo notoria esta disminución, pero en menor medida, a través de los análisis de AA de la concentración de Zn.

De acuerdo a los análisis de MEB y FTIR, la tela que presentó la mejor capacidad de adherencia de las nanopartículas, y la mejor permanencia de las mismas fue la del tipo lona Gaby prelavada. La característica que pudo tener una mayor influencia en este resultado pudo haber sido el elevado gramaje que presentaba esta tela de entre las utilizadas en este estudio (a pesar de no ser el mayor). Adicionalmente, los resultados para la mayoría de las demás telas no difirieron en gran medida con los de la tela citada. Por ello, en este punto del estudio no se podría determinar aún la mejor tela en cuanto a impregnación y a permanencia de las nanopartículas de ZnO, lo cual se logrará definitivamente con los posteriores análisis.

Para las telas de los tipos lienzo Michelle crudo, Primavera y Rafaela prelavada, se tuvieron resultados considerablemente inferiores referidos a la presencia del ZnO en las telas con respecto a las demás. Por ello se puede afirmar que estas telas no presentan las características más adecuadas para la adhesión de las nanopartículas, tendencia que también se pudo comprobar de acuerdo a los análisis de protección antimicrobiana y UV de dichas telas. Esto se pudo deber probablemente al reducido gramaje que tienen estas telas con respecto a las demás, y también a los tipos de ligamentos que tenían dichas telas, que les daban propiamente su carácter de lienzos.

La permanencia de las nanopartículas en los tejidos se evaluó además en base a la comparación del desempeño de los diferentes tejidos. Esto tanto para la protección antimicrobiana como para la protección UV en cuanto a mejorar estas propiedades con respecto al material que no fue sometido al proceso de impregnación de las nanopartículas, aún después de haber sido lavadas las telas. Para constituirse a la final en una opción más apreciable y útil para determinar la permanencia de las nanopartículas en las telas de algodón impregnadas.

Los análisis de protección antimicrobiana por su parte mostraron un resultado positivo para la mayoría de las telas evaluadas, teniendo una mejor respuesta ante la actividad de los microorganismos Gram-positivos que ante los Gram-negativos experimentados. Las telas de los tipos: lienzo Primavera, lona Gaby prelavada, lienzo Rafaela prelavada y Franela para el caso de la impregnación por isopropanol; y las telas de los tipos: lienzo Rafaela prelavada y Franela para el caso de la impregnación por pad-dry-cure presentaron resultado negativo para los microorganismos Gram-negativos.

Esto daría a entender que estos tipos de tela no presentaron la mejor adherencia de las nanopartículas. Sin embargo la información proporcionada por la protección UV, que tendrá un carácter cuantitativo, del cual adoleció el análisis de protección antimicrobiana, será la que definitivamente demuestre de manera comparativa la mejor capacidad de adherencia y permanencia de las nanopartículas. Asimismo



detallará de manera más precisa las distintas capacidades de adherencia de las nanopartículas de cada tela y por cada método de impregnación.

Con respecto a la permanencia de las nanopartículas, el análisis de protección antimicrobiana ratificó la tendencia de protección que tenían las telas respectivas antes de ser sometidas al lavado. Sin embargo se pudo notar una reducción en algunos casos de manera significativa de la protección antimicrobiana al punto de haber tenido dificultad de ser medida, y consecuentemente siendo reportada como negativa.

Los resultados de los análisis de protección UV por su parte sugirieron una adherencia aceptable de las nanopartículas a la mayoría de telas de algodón utilizadas, habiendo en todos los casos aumentado el valor del factor de protección UV: UPF con respecto al valor original. Esto sin haber llegado en todos los casos a valores considerados como óptimos, para brindar una excelente protección UV, pero llegando a brindar una buena protección en la mayoría de los casos, y muy buena en muchos casos igualmente.

El valor de UPF para la tela gabardina Delta 2 crudo superó por un amplio margen al UPF obtenido para las demás telas, inclusive después de haber sido sometida al lavado, y para los dos métodos de impregnación, presentándose como la mejor tela en cuanto a resistencia del paso de la luz UV, es decir brindando la mejor protección UV. Sin embargo, al hacer referencia a la capacidad de adherencia de las nanopartículas de ZnO e igualmente a la capacidad de permanencia de estas nanopartículas después de haber sido sometida al proceso de lavado, se debe considerar más bien la potencialidad de las telas para mejorar sus propiedades, en este caso de protección UV. Estas estarían relacionadas directamente con la presencia y permanencia de las nanopartículas que se han impregnado, las que marcarían exclusivamente esta diferencia en las propiedades, con respecto a las que presentaba inicialmente.

De esta manera, la mejor capacidad de adherencia estaría dada por la mayor relación de aumento del valor de UPF, que correspondería en este caso a las

telas de los tipos lona Gaby crudo y prelavada, destacándose la primera por alcanzar un aumento de casi 35 veces el valor inicial de UPF, al ser impregnada por el método de isopropanol. Esta información corrobora que las telas del tipo lona Gaby crudo o prelavada, presentan la mejor adhesión de nanopartículas que se traduce en este caso en un vertiginoso aumento del factor de protección UV: UPF.

Con respecto a la permanencia, a pesar de disminuir los efectos de protección UV de las telas después de haber sido sometidas a los procesos de lavado, no lo hacen de manera crítica al punto de perderse estos efectos de protección UV. Por esto se puede considerar de manera general que la impregnación de las nanopartículas a través de ambos métodos, y su permanencia, se han dado convenientemente para la mayoría de las telas utilizadas en este estudio.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en este trabajo se puede concluir que el método de isopropanol de manera general brinda mejores resultados de adhesión de las nanopartículas que el método pad-dry-cure, para la mayoría de las telas ensayadas. Se pudo comprobar que el tipo de tela, sus características y la configuración del tejido tienen una influencia fuertemente marcada sobre la menor o mayor capacidad de adherencia de las nanopartículas, para uno u otro método, y posteriormente sobre el efecto que la presencia de estas brinde. Un mayor gramaje estaría asociado con una mejor adhesión, e igualmente el ligamento de las telas de los tipos Lonas y Gabardinas presentarían una aventajada adhesión frente al ligamento de los Lienzos.

También se pudo establecer que para cada método de impregnación, el mayor o menor grado de funcionalidad en el sentido de brindar una mejor adherencia y más prolongada referida a la permanencia, resistiendo al lavado, difiere o está determinado fuertemente por el tipo de tela. A su vez, cada tela bien podría tener cierta preferencia por un método de impregnación u otro, dependiendo de la compatibilidad de su estructura micro y macromolecular, para favorecer dicho método en cuanto a adherencia y resistencia al lavado.

Tal como sucedió en el estudio de Sricharussin et al. (2011), se pudo notar de acuerdo a los resultados que las nanopartículas disminuyeron en ciertos casos drásticamente su concentración en las telas después del proceso de lavado. La cantidad de ZnO en la superficie de estas telas estuvo adherida de manera superficial, lo que se corroboraba al cambiar sus propiedades y su comportamiento después de ser sometidas al proceso de lavado. Esto sugiere que en este caso, las nanopartículas de ZnO no estuvieron injertadas covalentemente a la superficie de la tela (p. 1040).

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- Las nanopartículas sintetizadas a diferentes condiciones de calcinación fueron caracterizadas a través de análisis de DRX que arrojaron como resultado la confirmación de la presencia de ZnO en todas las muestras analizadas, en la forma de zincita y con una pureza de 100%. Los resultados de la composición de las nanopartículas sintetizadas para el análisis de MEB constataron la presencia de los elementos Zn y O, lo que permitió afirmar que efectivamente están presentes estos elementos, probablemente en la forma de ZnO.
- El menor diámetro efectivo obtenido de las diferentes síntesis de nanopartículas, determinado por el análisis de DLS fue de 22,8 nm, obtenido a las condiciones de calcinación de 700°C y 3 horas. Esta información fue corroborada por el análisis TEM para el cual se obtuvieron tamaños de partícula en el orden de los 25 nm.
- La caracterización de las nanopartículas sintetizadas a través del análisis de espectroscopía FTIR arrojó como resultado los respectivos espectros para cada síntesis. Al comparar con el espectro infrarrojo de ZnO comercial se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0,97 para todas las muestras analizadas y con un valor máximo de 0,99403. Esos valores son considerados adecuados para comprobar que se obtuvo efectivamente ZnO. Adicionalmente, la presencia del pico cercano a los 490  $\text{cm}^{-1}$  obtenido en los respectivos espectros para todas las síntesis realizadas comprueba la presencia de dicho compuesto.
- Las condiciones de operación de 700°C y 3 h en la fase de calcinación dentro del proceso de síntesis de las nanopartículas de ZnO fueron las mejores al corresponder con los mejores resultados en cuanto a menor tamaño de partícula. Esta característica fue definida como determinante frente a la

pureza de ZnO al seleccionar las mejores condiciones del tratamiento térmico puesto que esta última demostró ser muy similar para todas las síntesis. Estas condiciones se utilizaron para sintetizar toda la cantidad necesaria de nanopartículas de ZnO para realizar las impregnaciones posteriores en las telas de algodón.

- De acuerdo a la información proporcionada por la opción EDS del análisis de MEB, la tela que presentó la mejor impregnación de ZnO fue la del tipo Lona Gaby prelavada sometida a impregnación por el método de isopropanol. Dicha tela presentó el mayor porcentaje de Zn (84,1%). Además después de ser lavada, esta misma tela impregnada por el mismo método citado, presentó el mayor porcentaje de Zn de las telas lavadas (71,7%). El mejor método de impregnación de las nanopartículas de ZnO acuerdo a la eficacia de impregnación medida por la presencia de Zn en las telas relacionada a su vez con la presencia de ZnO, es el método de isopropanol.
- De acuerdo a la reducción de porcentaje de Zn de las telas después de haberse sometido al proceso de lavado, la tela del tipo Lienzo Primavera impregnada por el método de isopropanol presenta la reducción más drástica en dicho porcentaje, lo que hace concluir que esta impregnación se dio de manera muy superficial, reduciéndose en gran manera la cantidad de ZnO impregnado inicialmente sin lograr permanecer en la tela y no resistiendo al proceso de lavado.
- De acuerdo al análisis de los espectros FTIR, el mejor método de impregnación es el de isopropanol y la tela que presentó la mejor adherencia de las nanopartículas de ZnO fue la del tipo lona Gaby prelavada, de acuerdo a los resultados del coeficiente de correlación obtenido (0,89) de la comparación del espectro de esta tela restado la tela sin adherencia y con respecto al del ZnO sintetizado en el marco del análisis FTIR realizado a las telas.

- El resultado de la evaluación de propiedades antimicrobianas de las telas impregnadas con nanopartículas de ZnO por dos métodos diferentes, uno usando isopropanol y otro con la técnica denominada Pad-dry-cure, arrojó resultados positivos en ambos casos, para la mayoría de las telas de algodón evaluadas.
- El ZnO inhibió adecuadamente cepas de los microorganismos de prueba *Staphylococcus epidermidis* y *Staphylococcus aureus* (Gram-positivos); y *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli* (Gram-negativos).
- Las nanopartículas de ZnO adheridas a los tejidos de algodón, a las concentraciones experimentadas utilizadas son capaces de inhibir a los organismos de prueba *Staphylococcus epidermidis* y *Staphylococcus aureus* (Gram-positivos); y *Klebsiella pneumoniae* y *Escherichia coli* (Gram-negativos).
- Las nanopartículas de ZnO sintetizadas y posteriormente adheridas pueden haberse concentrado en zonas específicas de algunas telas ocasionando una aglomeración de las mismas, que pudo afectar a la actividad antimicrobiana de dichas telas.
- Los tejidos ensayados presentaron en general buenas características de protección UV ya que bloquearon en una mayor proporción la radiación de las zonas más perjudiciales del espectro UV, llegándose a conseguir en la mayoría de los casos transmisiones  $T_{UVR}$  medias por debajo del valor de 6,7%, lo cual se considera como una buena protección, y casi el 40% de los tejidos ensayados inclusive presentaron una excelente protección al reportarse valores de transmisiones inferiores al 2,5%.
- Los resultados obtenidos del análisis de protección UV de los tejidos de algodón ensayados sugieren que el método de isopropanol en general brindó una mejor adhesión de las nanopartículas de ZnO, así como una mejor permanencia de las mismas, posterior al proceso de lavado.

- Los mayores valores de UPF obtenidos de 171,62 y 197,32 corresponden respectivamente a la tela del tipo gabardina Delta 2 crudo impregnada por los métodos de isopropanol y de pad-dry-cure, respectivamente y que no fueron sometidas a un proceso de lavado, los cuales superan ampliamente el valor de UPF de 40 sobre el cual se considera que un tejido presenta una excelente protección UV.
- Las telas de los tipos lona Gaby crudo y lona Gaby prelavada presentaron la mejor capacidad de adherencia de las nanopartículas de ZnO al haberles provisto estas últimas, de las más pronunciadas mejoras de sus propiedades de protección UV, reportándose incrementos de hasta 35 veces del valor inicial de UPF, en el primer caso y de 10 veces en el segundo; igualmente presentaron la mejor capacidad de permanencia de las nanopartículas al mantenerse en el mismo orden los valores de UPF después del lavado, con una variación poco considerable.
- De acuerdo al análisis global de la evaluación de la adherencia de las nanopartículas de ZnO en los diferentes tejidos de algodón ensayados, considerando los análisis instrumentales de MEB, FTIR y AA realizados a las telas y de acuerdo a la evidencia del mejoramiento de las propiedades antimicrobianas y de protección UV se concluye que el método de isopropanol de manera general brinda los mejores resultados en cuanto a adhesión y permanencia de las nanopartículas de ZnO para la mayoría de las telas ensayadas.
- La estructura y configuración de las telas de algodón favorece en mayor o menor grado para cada caso la adherencia de las nanopartículas de ZnO y a su vez la resistencia al lavado, para cada método de impregnación utilizado. Un mayor gramaje estaría asociado con una mejor adherencia de las nanopartículas. Los ligamentos de las telas de los tipos Lona y Gabardina serían más favorecidos frente al ligamento de telas tipo Lienzos para la adherencia de las nanopartículas.

- Para algunos casos, las nanopartículas disminuyeron de manera drástica su concentración en las telas después del proceso de lavado, lo cual se explica por la ausencia de unión covalente entre las nanopartículas de ZnO y los tejidos de algodón que pudo no haberse logrado; y más bien se pudo haber tenido una adherencia de carácter superficial en dichos casos.

## 4.2. RECOMENDACIONES

- Para la parte concerniente a la actividad antimicrobiana, se recomienda utilizar una diferente concentración de bacterias y se podría también investigar el uso de la actividad del ZnO frente a otro tipo de bacterias e inclusive frente a hongos.
- Se recomienda en estudios posteriores utilizar diferentes concentraciones de nanopartículas de ZnO para determinar una concentración adecuada mínima que permita obtener una inhibición efectiva y sobre todo apreciable del crecimiento microbiano.
- Se recomienda así mismo experimentar otras técnicas de análisis antimicrobiano, en las que se pudiera a su vez variar la cantidad de colonias inoculadas (la carga microbiana), y de ser posible también, los microorganismos de prueba. Se podrían probar otras cepas, y también se podrían realizar ensayos *in vitro*, es decir, probando las telas con personas que se utilicen las ropas impregnadas con las nanopartículas, siguiendo los procedimientos correspondientes.
- Realizar mediciones de la protección UV en diferentes partes de diferentes tejidos determinados, realizando muestreos numerosos y representativos de los mismos.
- Se recomienda igualmente investigar otros métodos de impregnación con el fin de aumentar la cantidad de ZnO incrustado en la estructura del tejido después



del lavado, como por ejemplo aplicar la síntesis de nanopartículas in situ, o la pulverización catódica durante la polimerización del plasma, entre otras.

- Se recomienda de manera general para estudios posteriores tomar en cuenta todas las consideraciones que atañen al hecho de la configuración de las telas y la forma en la que se toman las mediciones, de acuerdo a los recursos que se dispongan, para realizar las mediciones requeridas.

## REFERENCIAS

1. AATCC Test Method 147-2008. Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method.
2. AATCC Test Method 183-2000. Transmittance of Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation Through Fabrics.
3. Algaba, I., (2004). Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora (Disertación doctoral). Recuperada de la base de datos TRD (B.25521-2007).
4. AS/NZS 4399:1996. Sun protective clothing – Evaluation and classification.
5. Asociación de Industriales Textiles del Ecuador AITE. (2014). *Industria Textil*. Recuperado de [http://www.aite.com.ec/index.php?option=com\\_content&view=article&id=7&Itemid=12](http://www.aite.com.ec/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=12) (Mayo, 2014)
6. Barros, B., Barbosa, R., Dos Santos N., Barros, T. y Souza M. (2006). Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of Nanocrystalline ZnO obtained by Pechini Method. *Inorganic Materials*, 42(12), 1348-1351.
7. Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P. y Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 679-689.
8. Cioffi, N. y Rai, M. (2012). *Nano-Antimicrobials: Progress and prospects*. (1ra. ed.). Italia, Bari: Springer Berlin Heidelberg.
9. Clement, K., Iseli, A., Karote D., Cremer J. y Rajagopalan, S. (2012) Nanostructured Materials: Industrial Applications. En Kent, J. (Ed.).

*Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* (pp. 265-306).  
New York, U.S.A.: Springer Science+Business.

10. Curiskis, J. y Pailthorpe, M. (1996). Apparel textiles and sun protection. *Textiles Magazine*, 4(1), 13-17.
11. Dastjerdi, R. y Montazer M. (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79(1), 5-18. doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.03.029.
12. FLACSO – MIPRO. (2011). *Boletín mensual de análisis sectorial de MYPIMES*. Ecuador: Centro de Investigaciones y de la Micro, Pequeña y Mediana Empresa.
13. Guerrero V., Dávila J., Galeas S., Pontón P., Rosas N., y Valdivieso, C. (2011). *Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales*. (1era. ed.). Quito, Ecuador: Imprefepp.
14. Guerrero, V., Rivas, J., Rosas, N. y Valdivieso, C. (2013). *Obtención de nanopartículas de óxidos de cinc y circonio por el método de Pechini*. En VIII Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE 2013, Sangolquí, Ecuador. Recuperado de [http://ciencia.espe.edu.ec/wp-content/uploads/2014/01/CyT\\_2013.pdf](http://ciencia.espe.edu.ec/wp-content/uploads/2014/01/CyT_2013.pdf) (Abril, 2014)
15. INEN. (2010). *Diagnóstico del sector textil y de la confección*. Ecuador: Instituto Nacional de Estadísticas y Censos.
16. Issa, M., Shehata, M., Fawzi, S., Abdelraouf, A., Selmane, M., Genois, I. y Babonneau, F. (2013). Nano-structured zinc oxide–cotton fibers: synthesis, characterization and applications. *J Mater Sci: Mater Electron*, 24(1), 3970-3975. doi: 10.1007/s10854-013-1349-1

17. Kwon, Y., Kim K., Lim C. y Shim, K. (2002). Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. *Journal of Ceramic Processing Research*, 3(3), 146-149.
18. Lorenz, C., Windler L., Goetz, N., Lehmann, R., Schuppler, M., Hungerbüler, K., Heuberger M. y Nowack B., (2012). Characterization of silver release from commercially available functional (nano) textiles. *Chemosphere*, 89(2012), 817-824.
19. Madronich, S. y Flocke S. (1997). Theoretical estimation of biologically effective UV radiation at the earth's surface. En C. Zerefos y A. Bais (Ed.). *Solar Ultraviolet Radiation. Modelling, Measurements and Effects* (pp. 23-48). Thessaloniki, Greece: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997.
20. Manna, A. (2012). Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. En Cioffi, N. y Rai, M. (Ed.). *Nano-Antimicrobials: Progress and prospects* (pp. 151-180). Vermillion, U.S.A.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
21. Martin, P. (2008). *Nanotechnologies: perspectives de la Commission européenne*. En Nanoforum du CNAM, París, Francia. Recuperado de <http://securite-sanitaire.cnam.fr/nanoforum/> (Mayo, 2015)
22. McKinlay, A. y Diffey, B. (1987). A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE Journal*, 6(1), 17-22.
23. Meghana, R., Ponnusamy, S. y Muthamizchelvan, C. (2013). Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures. En Kent, J. (Ed.). *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* (pp. 1-11). Tamil Nadu, India: Springer Science+Business.

24. Molina, R.; Esquena, J. y Erra, P. (2010). Interfacial processes in textile materials: Relevance to adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(1), 7-33.
25. Nouailhat, A. (2008). *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. (1era ed.). Londres, Inglaterra: ISTE Ltd.
26. Pearson, L. (2015). *Global Textile Manufacturing Industry Analysis*. Recuperado de [http://www.reportlinker.com/ci02126/Textile-Manufacturing.html#utm\\_source=prnewswire&utm\\_medium=pr&utm\\_campaign=Textile\\_Manufacturing](http://www.reportlinker.com/ci02126/Textile-Manufacturing.html#utm_source=prnewswire&utm_medium=pr&utm_campaign=Textile_Manufacturing) (Julio, 2015)
27. Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Wehrschetz-Sigl, E., Hasmann, A., Guebitz, G. M. y Gedanken, A. (2009). Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2), 361-366.
28. Peverari, C., Pires A., Gonçalves R., y Serra, O. (2005). Synthesis, structural and morphological characterization of CeO<sub>2</sub> – ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. *Eclética Química*, 30(1), 59-64.
29. Rajendran, R., Balakumar, C., Mohammed, A., Jayakumar, S., Vaideki, K. y Rajesh, E. (2010). Use of zinc oxide nano particles for production of antimicrobial textiles. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(1), 202-208.
30. Reinert, G., Fuso, F., Hilfiker, R. y Schmidt, E. (1997). UV-protecting properties of textile fabrics and their improvement. *Textile Chemist and Colorist*, 29(12), 36-43.
31. Reportlinker. (2015). *World Coated Fabrics Market*. Recuperado de <http://www.reportlinker.com/p03085479-summary/World-Coated-Fabrics-Market-Freedonia.html> (Julio, 2015)

32. Riva, A. (1999). ¿Qué es el UPF de un tejido? *Revista de Química Textil*, 144(1), 72- 78.
33. Rodríguez, E., Lupín B., Lacaze V. y González J. (2011) *La producción sustentable de fibras textiles, ¿Una alternativa viable para Argentina?* (1era. ed.). Mar del Plata, Argentina: Universidad Nacional de Mar del Plata.
34. Rodríguez, J., Moure C., Durán P. y Fernández J. (1997) Producción de partículas de ZnO utilizando un proceso de precipitación controlada. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 36(3), 136-140.
35. Secretaría del Ambiente. (2014). *Normas Técnicas para la aplicación de las ordenanzas metropolitanas sustitutiva del Título V, "Del medio ambiente", libro segundo, del Código Municipal para el Distrito Metropolitano de Quito*. Quito, Ecuador: Secretaría del Ambiente.
36. Shateri-Khalilabad M. y Yazdanshenas M. (2013). Bifunctionalization of cotton textiles by ZnO nanostructures: antimicrobial activity and ultraviolet protection. *Textile Research Journal*, 83(10), 993-1004.
37. Sivakumar, A., Murugan, R., Sundaresan, K. y Periyasamy, S. (2012). UV protection and self-cleaning finish for cotton fabric using metal oxide nanoparticles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 38(1), 285-292.
38. Sricharussin, W., Threepopnatkul, P. y Neamjan, N. (2011). Effect of Various Shapes of Zinc Oxide Nanoparticles on Cotton Fabric for UV-blocking and Anti-bacterial Properties. *Fibers and Polymers*, 12(8), 1037-1041.
39. Tenkate, T.D. (1998). Ultraviolet Radiation: Human Exposure and Health Risks. *Environmental Health*, 61(2): 9-15.

40. United States Environmental Protection Agency. (1999). *The sun, UV and you. A guide for sunwise behavior*. Recuperado de <http://www.epa.gov/sunwise/doc/sunuvu.pdf> (Abril, 2015)
41. Vaseem, M., Umar, A. y Hahn, Y. (2009). ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications. En Umar, A. y Hahn, Y. (Ed.). *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications: Volume 5* (pp 1-35). South Korea, Chonju: American Scientific Publishers.
42. Vílchez, S. (2014). *Textiles funcionales obtenidos a partir de la incorporación de nanopartículas poliméricas*. (Trabajo previo a la obtención del grado de Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales). Universidad de Barcelona, España.
43. Wakelyn P., Bertoniere, N., French A., Thibodeaux, D., Goynes, W., Vincent, J., McAlister, D. y Gamble, G. (2007). *Cotton Fiber Chemistry and Technology*. (3era. ed.). U.S.A, Boca Raton: CRC Press.
44. Windler, Height y Nowack, (2013), Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. *Environmental International*, 53(1), 62-73. doi: 10.1016/j.envint.2012.12.010
45. Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A., Raj, S., Sundaramoorthy, C. y Vigneshwaran, N. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bull. Materi. Sci.*, 29(6), 641-645.
46. Yafa, S. (2006). *Cotton: The Biography of a Revolutionary Fiber*. (1era. ed.). U.S.A, New York: Penguin Books.

## **ANEXOS**



## ANEXO I

### TERMINOLOGÍA DEL MANUAL DE PROCEDIMIENTO DE LA NORMA AATCC 147-2008

Terminología del método racha paralelo para la norma AATCC 147-2008 para la evaluación de las propiedades antimicrobianas de los tejidos de algodón.

1. La actividad, una medida de la eficacia del agente antibacteriano
2. Agente antibacteriano, todo producto químico que mata las bacterias (bactericida) o interfiere con la multiplicación, el crecimiento o la actividad de las bacterias (bacteriostático).
3. Zona de inhibición, área clara de no crecimiento de un microorganismo, cultivado sobre la superficie del agar, colocado en contacto directo del material de estudio con la superficie del agar.

NOTA: Una zona de inhibición se produce como un resultado de la difusión de un agente antimicrobiano de la muestra.

## **ANEXO II**

**RESULTADOS DE LAS DIFRACCIONES LOS ANÁLISIS DE  
LLEVADOS A CABO EN EL LABORATORIO DE ENSAYOS  
METROLÓGICOS Y DE MATERIALES LEMAT DE LA ESCUELA  
SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL ESPOL**

<b>Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</b>		<b>INFORME DE ENSAYOS/ CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN</b>	 Edición: 4
--	--	---	----------------

Hoja: 1 de 5  
Nº Informe: 14-309

Fecha de emisión: 26/08/2014  
Número de Orden: OT-217-14

DATOS GENERALES DEL CLIENTE						
Nombre: ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL						
Dirección: LADRÓN DE GUEVARA EJ1-253 Y ANDALUCÍA						
Teléfono: 22507144		Correo electrónico: victor.guerrero@epn.edu.ec;nelly.rosas@epn.edu.ec				
Persona de Contacto: Dr. Victor Guerrero						
DATOS DE LA MUESTRA						
Código de Muestra	Descripción de la muestra	Fecha de Recepción	Muestreo realizado por	Maquizado realizado por	Condiciones de la muestra	Fecha de Ensayo
14-0070	ZNO-6-EPN-GS	21/07/2014	Cliente <input checked="" type="checkbox"/> Otros <input type="checkbox"/>	Cliente <input type="checkbox"/> LEMAT <input type="checkbox"/> No aplica <input checked="" type="checkbox"/>	Conforme <input checked="" type="checkbox"/> No conforme <input type="checkbox"/>	Desde el 17 hasta 19 de Agosto del 2014
14-0071	ZNO-10-EPN-GS	21/07/2014	Cliente <input checked="" type="checkbox"/> Otros <input type="checkbox"/>	Cliente <input type="checkbox"/> LEMAT <input type="checkbox"/> No aplica <input checked="" type="checkbox"/>	Conforme <input checked="" type="checkbox"/> No conforme <input type="checkbox"/>	Desde el 17 hasta 19 de Agosto del 2014
14-0072	ZNO-14-EPN-GS	21/07/2014	Cliente <input checked="" type="checkbox"/> Otros <input type="checkbox"/>	Cliente <input type="checkbox"/> LEMAT <input type="checkbox"/> No aplica <input checked="" type="checkbox"/>	Conforme <input checked="" type="checkbox"/> No conforme <input type="checkbox"/>	Desde el 17 hasta 19 de Agosto del 2014
14-0073	ZNO-15-EPN-GS	21/07/2014	Cliente <input checked="" type="checkbox"/> Otros <input type="checkbox"/>	Cliente <input type="checkbox"/> LEMAT <input type="checkbox"/> No aplica <input checked="" type="checkbox"/>	Conforme <input checked="" type="checkbox"/> No conforme <input type="checkbox"/>	Desde el 17 hasta 19 de Agosto del 2014

MC2203-01

**LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS.**

*Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.*

Guayaquil; Campus "Gustavo Galindo" Km. 30.5 vía perimetral, contiguo a la Cda. Santa Cecilia.

Fax: (593-4)2269293 - Teléfono: 2269375

E-mail: lemat@espol.edu.ec

MC2201 -04

**Laboratorio de Ensayos  
Metrológicos y de  
Materiales  
LEMAT**



**INFORME DE ENSAYOS/  
CERTIFICADO DE  
CALIBRACIÓN**



Edición: 4

Hoja: 2 de 5  
Nº Informe: 14-309

Fecha de emisión: 26/08/2014  
Número de Orden: OT-217-14

**RESULTADOS DE DIFRACTOMETRÍA POR RAYOS X**

**MATERIAL:** ZNO-6 -EPN-GS  
**CÓDIGO DE LA MUESTRA:** 14-0070  
**EQUIPO UTILIZADO:** Difractómetro Panalytical-XPertPro

Ref. Code	Nombre del compuesto	Fórmula química	SemiQuant(%)
00-036-1451	Chinese white	Zn O	100
	Amarfo	-	0
Total			100

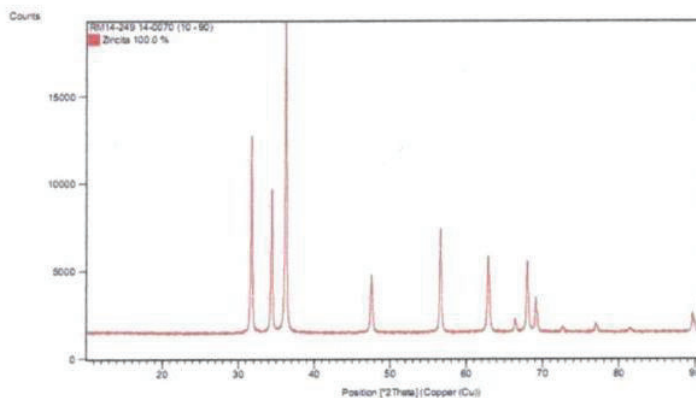


Figura 1. Gráfico del análisis cuantitativo de la muestra 14-0070

**LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS.**

Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.

Guayaquil; Campus "Gustavo Galindo" Km. 30.5 vía perimetral, contiguo a la Cda. Santa Cecilia.

Fax: (593-4)2269293 - Teléfono: 2269375

E-mail: lemat@espol.edu.ec

MC2201 -04

**Laboratorio de Ensayos  
Metrológicos y de  
Materiales  
LEMAT**



**INFORME DE ENSAYOS/  
CERTIFICADO DE  
CALIBRACIÓN**



Edición: 4

Hoja: 3 de 5  
Nº Informe: 14-309

Fecha de emisión: 26/08/2014  
Número de Orden: OT-217-14

**RESULTADOS DE DIFRACTOMETRÍA POR RAYOS X**

**MATERIAL:** ZNO-10 -EPN-GS  
**CÓDIGO DE LA MUESTRA:** 14-0071  
**EQUIPO UTILIZADO:** Difractómetro Panalytical-XPertPro

Ref. Code	Nombre del compuesto	Fórmula química	SemiQuant(%)
00-036-1451	Chinese white	Zn O	100
	Amorfo	-	0
Total			100

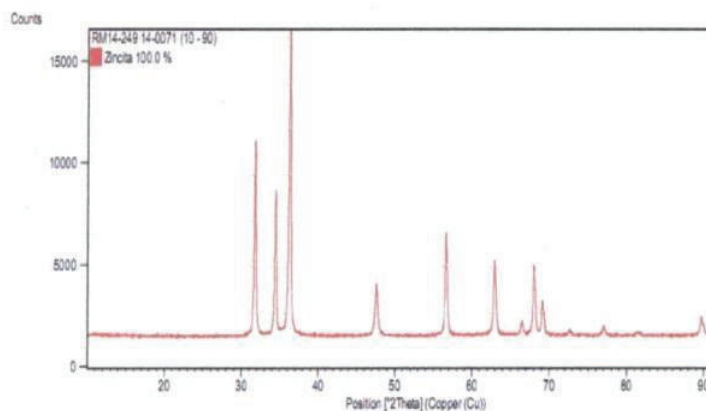


Figura 2. Gráfico del análisis cuantitativo de la muestra 14-0071

**LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS.**

*Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.*

Guayaquil; Campus "Gustavo Galindo" Km. 30.5 vía perimetral, contiguo a la Cda. Santa Cecilia.

Fax: (593-4)2269293 - Teléfono: 2269375

E-mail: lemat@espol.edu.ec

MC2201 -04

**Laboratorio de Ensayos  
Metrológicos y de  
Materiales  
LEMAT**



**INFORME DE ENSAYOS/  
CERTIFICADO DE  
CALIBRACIÓN**



Edición: 4

Hoja: 4 de 5  
Nº Informe: 14-309

Fecha de emisión: 26/08/2014  
Número de Orden: OT-217-14

**RESULTADOS DE DIFRACTOMETRÍA POR RAYOS X**

**MATERIAL:** ZNO-14 -EPN-GS  
**CÓDIGO DE LA MUESTRA:** 14-0072  
**EQUIPO UTILIZADO:** Difractómetro Panalytical-XPertPro

Ref. Code	Nombre del compuesto	Fórmula química	SemiQuant(%)
00-036-1451	Chinese white	Zn O	100
	Amorfo	-	0
Total			100

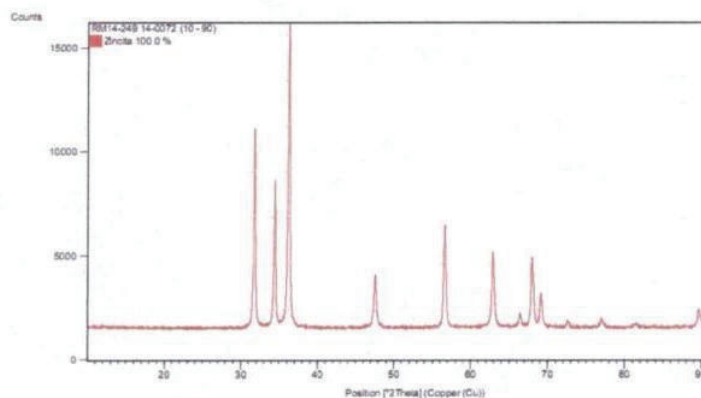


Figura 3. Gráfico del análisis cuantitativo de la muestra 14-0072

**LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS.**



*Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.*

Guayaquil; Campus "Gustavo Galindo" Km. 30.5 vía perimetral, contiguo a la Cda. Santa Cecilia.

Fax: (593-4)2269293 - Teléfono: 2269375

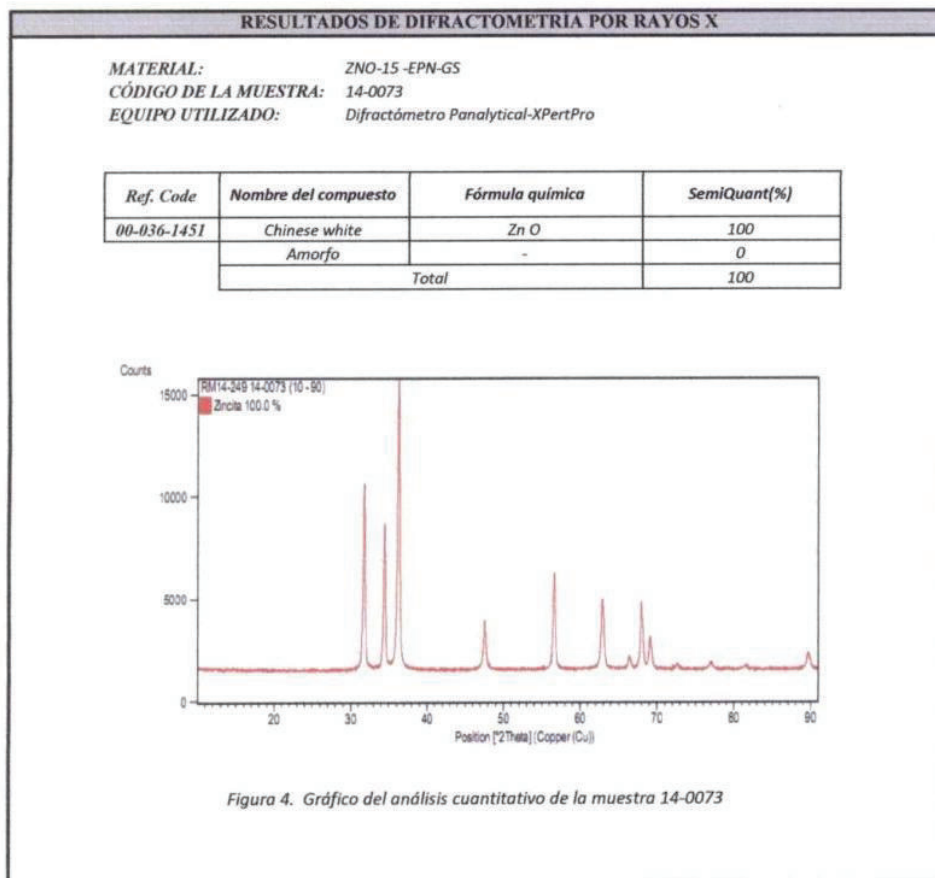
E-mail: lemat@espol.edu.ec


MC2201 -04

<p><b>Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</b></p>		<p><b>INFORME DE ENSAYOS/ CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN</b></p>	 <p>Edición: 4</p>
---	---	--	---

Hoja: 5 de 5  
Nº Informe: 14-309

Fecha de emisión: 26/08/2014  
Número de Orden: OT-217-14



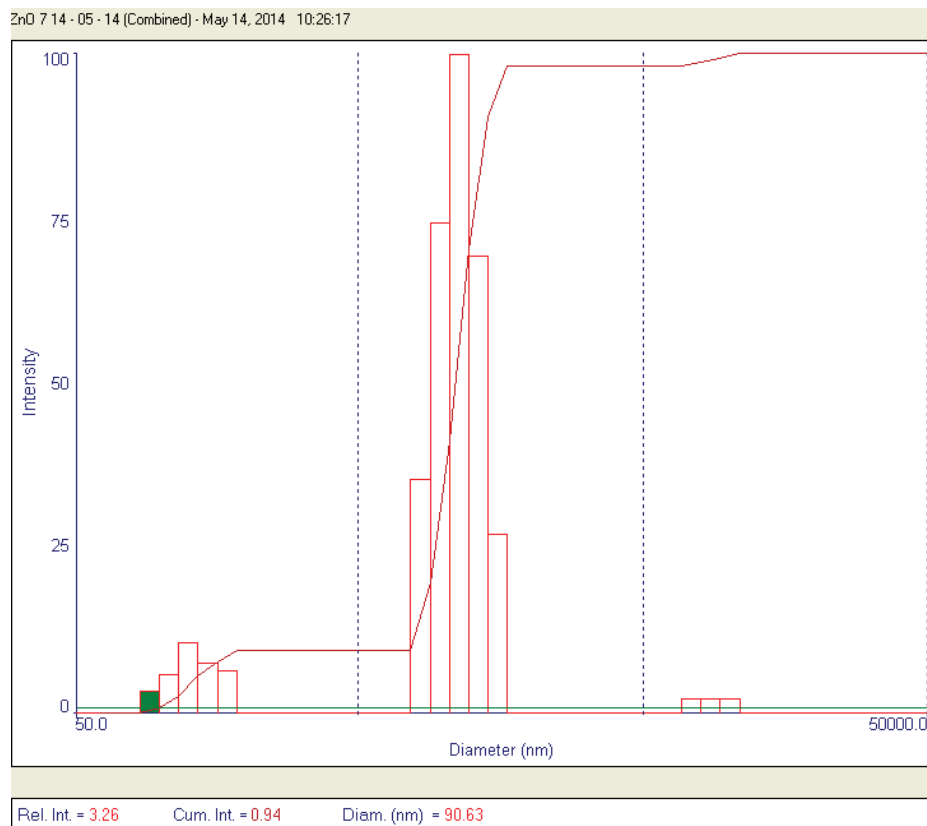
  
Ing. Carlos Parra M.  
Director Técnico

  
Ing. Diego Toscano  
Director de Laboratorio ( e )

**LOS RESULTADOS DECLARADOS EN ESTE INFORME SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LOS OBJETOS ENSAYADOS.**  
Se prohíbe la reproducción total o parcial del presente informe, salvo aprobación escrita del LEMAT.  
Guayaquil; Campus "Gustavo Galindo" Km. 30.5 vía perimetral, contiguo a la Cda. Santa Cecilia.  
Fax: (593-4)2269293 - Teléfono: 2269375  
E-mail: lemat@espol.edu.ec  
MC2201 -04

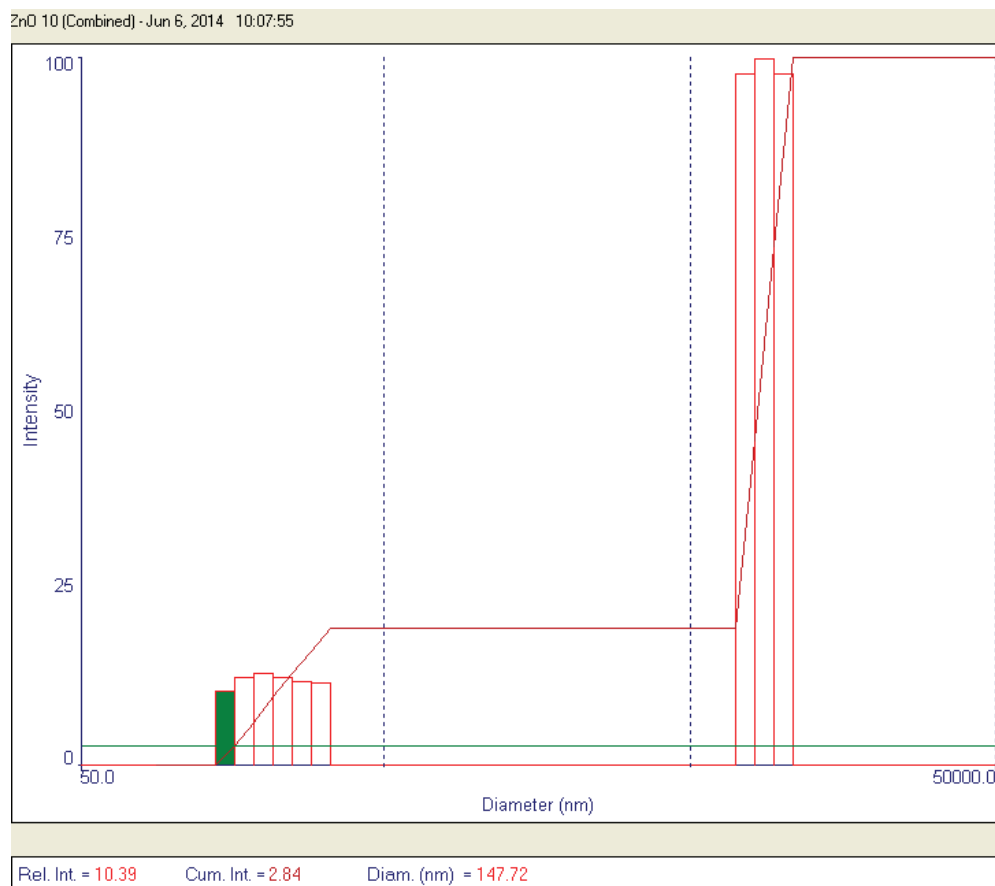
## ANEXO III

**RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE TAMAÑO DE PARTÍCULA  
POR DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ DE SÍNTESIS  
REALIZADAS A DIFERENTES CONDICIONES DE CALCINACIÓN**



**Figura A.III.1.** Intensidad vs Diámetro de partícula para la  $S_{800^{\circ}, 6h}$

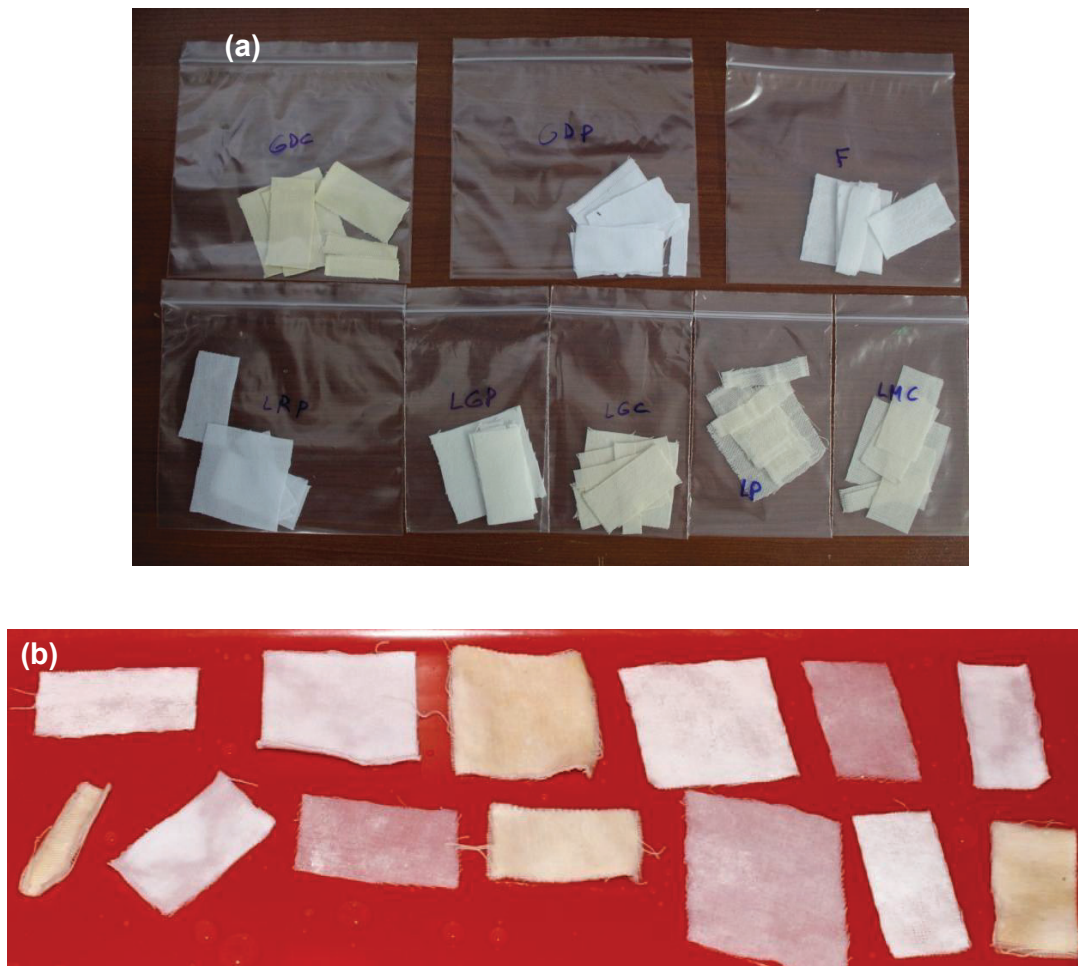




**Figura A.III.2.** Intensidad vs Diámetro de partícula para la S<sub>3h</sub>, 700°, 3h.

## ANEXO IV

## TELAS ANTES Y DESPUÉS DE LA IMPREGNACIÓN



**Figura A.IV.1.** Telas utilizadas de los diferentes tipos a) sin impregnar (en fundas ziplock) y b) impregnadas

## ANEXO V

### MANUAL DE PROCEDIMIENTOS Y EVALUACIÓN DE LA NORMA AATCC 147-2008

#### Manual de procedimientos de la norma AATCC 147-2008

1. Dispensar agar nutritivo esterilizado (o algún medio apropiado) [enfriado a  $47 \pm 2$  °C] mediante el vertido de  $15 \pm 2$  ml en cada placa de Petri estándar (15 × 100 mm) de fondo plano. Permitir al agar que gelifique firmemente antes de la inoculación.
2. Preparar el inóculo mediante la transferencia de  $1,0 \pm 0,1$  ml de un caldo de cultivo de 24 h en  $9,0 \pm 0,1$  ml de agua destilada estéril contenida en un tubo de ensayo o matraz pequeño. Mezclar bien usando una adecuada agitación.
3. Usando un asa de siembra de 4 mm, cargarla completamente de inóculo diluido y transferirla a la superficie de la placa de agar estéril haciendo cinco rayas aproximadamente de 60 mm de longitud, espaciados 10 mm entre sí cubriendo el área central de una placa Petri estándar sin volver a llenar el asa. Tener cuidado de no romper la superficie del agar al tiempo que se las raya.
4. Presionar suavemente la muestra de ensayo en sentido transversal a través de las cinco rayas de inóculo para asegurar el contacto íntimo con la superficie del agar. Esto se puede lograr más fácilmente presionando la muestra en la superficie del agar con un elevador de sección biológico o con una espátula que ha sido esterilizada por flameado y luego enfriada por aire inmediatamente antes del uso.
5. Si los rizos de las muestras evitan el contacto íntimo con la superficie inoculada, colocar portaobjetos de vidrio estériles en los extremos de la muestra para mantenerla en su lugar.
6. Incubar a  $37 \pm 2$  °C durante 18-24 h.

**Evaluación de la norma AATCC 147-2008**

1. Se examinan las placas incubadas para observar la interrupción del crecimiento a lo largo de las franjas de inóculo por debajo de la muestra y para una zona clara de inhibición más allá de su borde. La anchura media de una zona de inhibición a lo largo de una franja a cada lado de la muestra de ensayo puede calcularse utilizando la siguiente ecuación:

$$W = \frac{(T - D)}{2} \quad [A.V.1]$$

Donde:

W = ancho de la zona clara de inhibición en mm

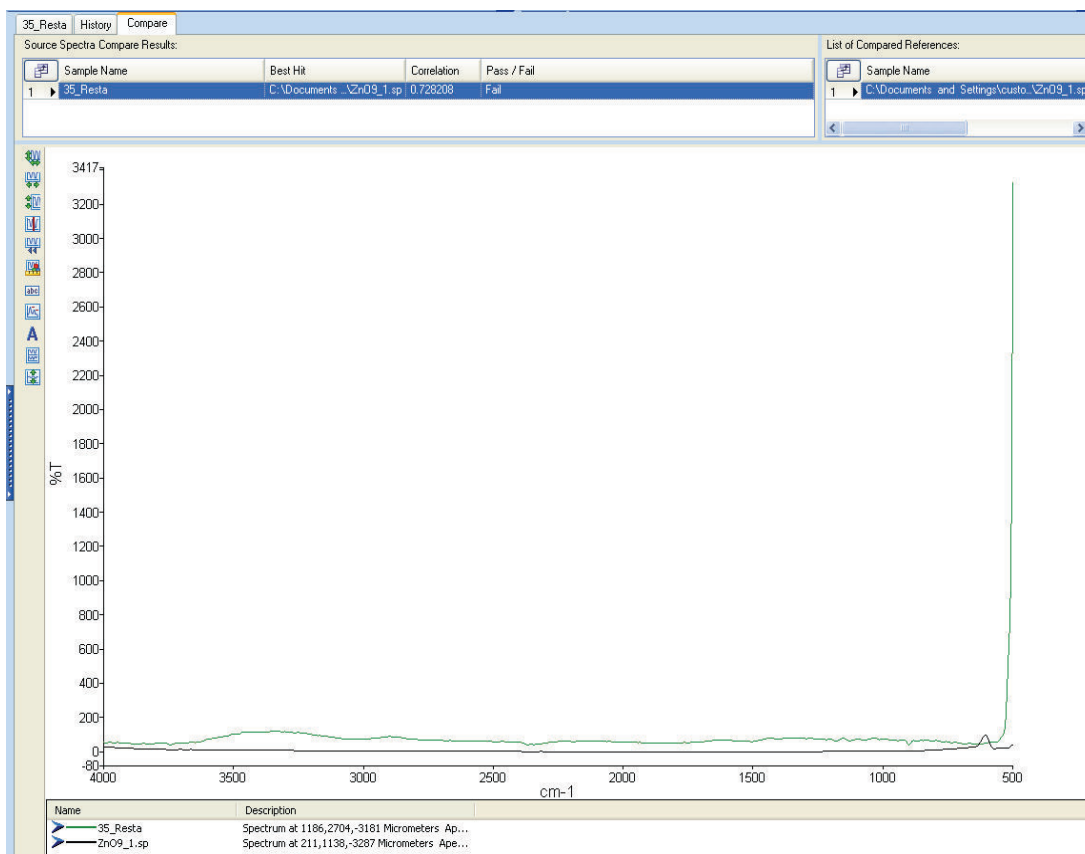
T = diámetro total de muestra de ensayo y la zona clara en mm

D = diámetro de la muestra de ensayo en mm

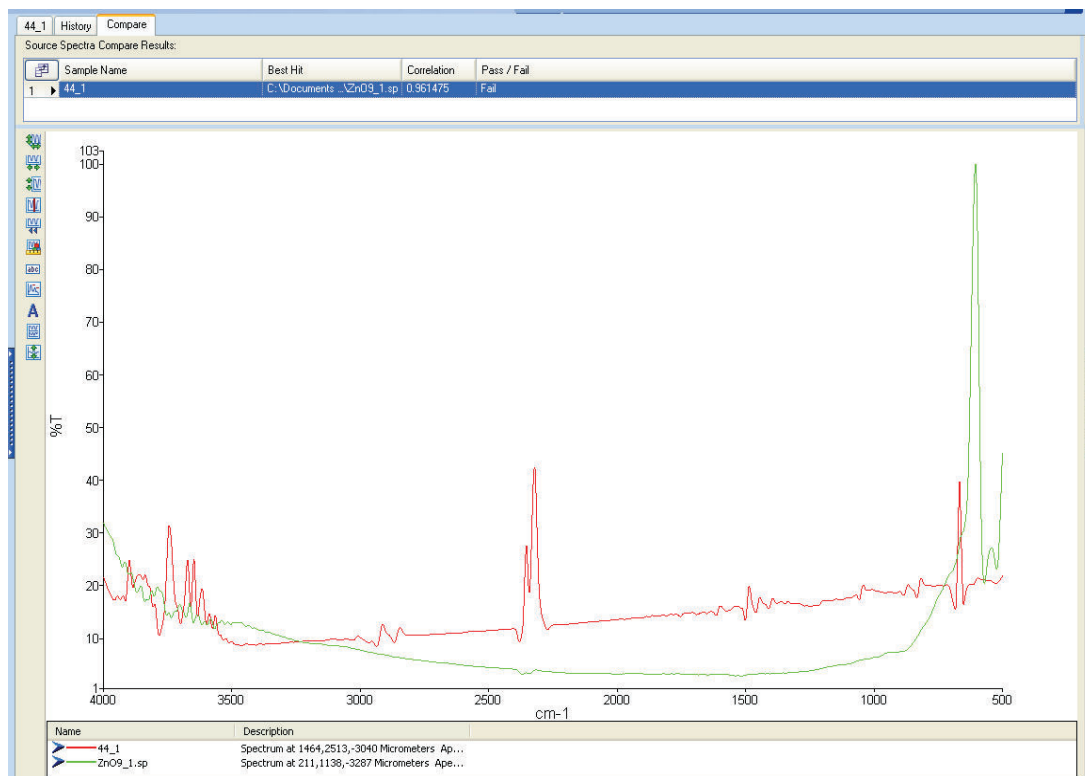
2. El tamaño de la zona no puede ser interpretado como una evaluación cuantitativa de la actividad antibacteriana. El informe de resultados incluirá una observación de zonas de inhibición y el crecimiento bajo la muestra si estuvieran presentes. El criterio para la superación de la prueba debe ser acordado por las partes interesadas. Para constituir una actividad antibacteriana aceptable, no debe haber colonias bacterianas directamente debajo de la muestra en el área de contacto.

## ANEXO VI

## RESULTADOS DEL ANÁLISIS FTIR REALIZADO A LAS TELAS

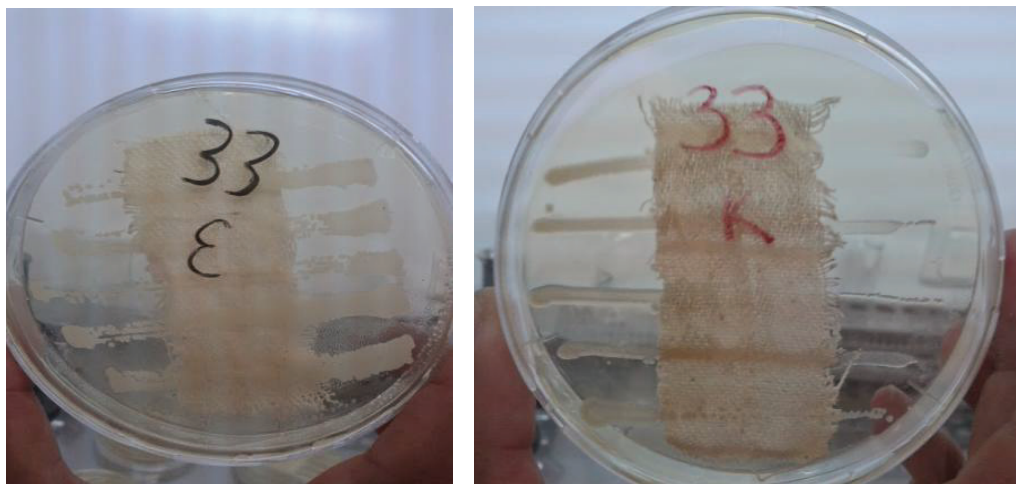


**Figura A.VI.1.** Comparación de espectros FTIR de una tela LP<sub>P</sub> restada con respecto a la muestra de la síntesis S<sub>3h, 600°, 3h</sub> de las nanopartículas de ZnO

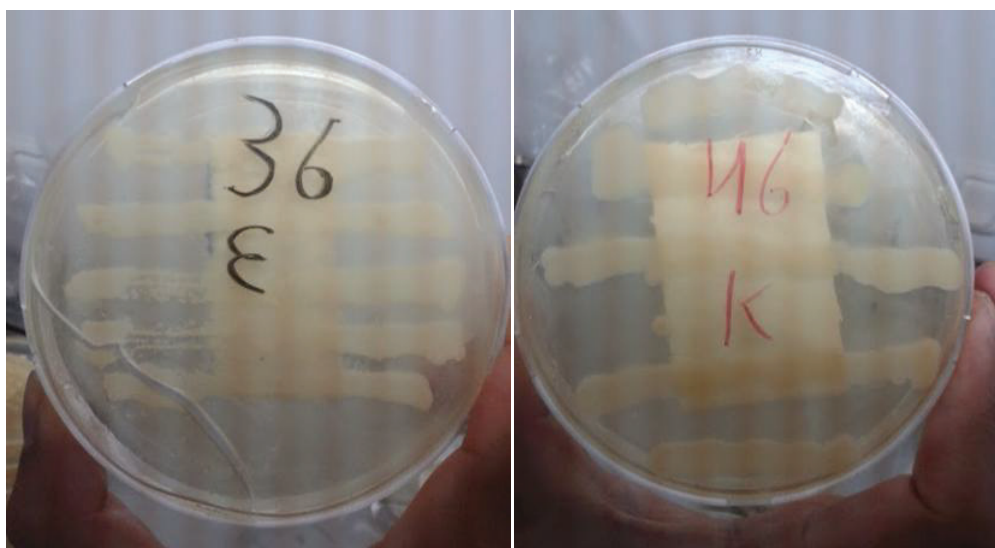


**Figura A.VI.2.** Comparación de espectros FTIR de la tela LGP<sub>P</sub> restada con respecto a la muestra de la síntesis S<sub>3h, 600°, 3h</sub> de las nanopartículas de ZnO

## ANEXO VII

RESULTADOS DEL ANÁLISIS ANTIBACTERIANO REALIZADO A  
LAS TELAS

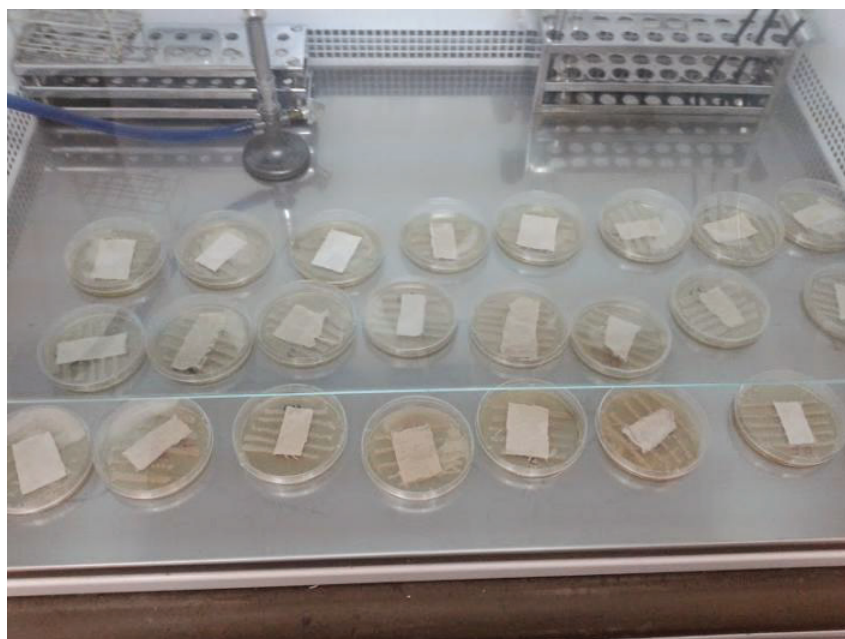
**Figura A.VII.1.** Tela LP<sub>p</sub>, inoculada con los microorganismos de prueba *Staphylococcus epidermidis* y *Klebsiella pneumoniae*, respectivamente.



**Figura A.VII.2.** Telas del tipo LMC<sub>p</sub> inoculadas con los microorganismos *Staphylococcus epidermidis* y *Klebsiella pneumoniae*



**Figura A.VII.3.** Disposición de las cajas Petri para ser incubadas



**Figura A.VII.4.** Disposición de las cajas Petri para inspeccionar la actividad antimicrobiana